N° d'ordre : 28

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

(Spécialité : MÉTROLOGIE)

par

Jacques DAVAL

Licencié es-Sciences

RÉALISATION D'UN ENSEMBLE DE THERMOGRAVIMÉTRIE SOUS VIDE. APPLICATION A L'ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE D'OXYDATION DE MÉTAUX RÉFRACTAIRES

Soutenue le 0 2 JUIN 1965

devant la Commission d'examen

JURY : MM. MESNAGE, Professeur — Président

POTIER, Professeur — Examinateurs

BERNARD, Professeur — Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547626_0018

N° d'ordre : 28

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

(Spécialité : MÉTROLOGIE)

par

Jacques DAVAL

Licencié es-Sciences

RÉALISATION D'UN ENSEMBLE DE THERMOGRAVIMÉTRIE SOUS VIDE. APPLICATION A L'ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE D'OXYDATION DE MÉTAUX RÉFRACTAIRES

Soutenue le

devant la Commission d'examen

JURY : MM. MESNAGE, Professeur — Président

POTIER, Professeur — Examinateurs

BERNARD, Professeur — Examinateurs

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

UNIVERSITE
DE
BESANCON

FACULTE DES SCIENCES

Doyen Honoraire : M. GLANGEAUD
Professeurs Honoraires : MM. BAILLAUD, DUFFIEUX, THIRY, TRILLAT, UEBERSFELD, VINCENSINI.
Maître de Conférences Honoraire : M. GRANIER.

DOYEN	M.	JACQUEMAIN	: Chimie Appliquée
ASSESSEUR	M.	MESNAGE	: Chronpmétrie
PROFESSEURS	MM.	TRONCHET	: Botanique
		CHATELET	: Mathématiques
		PERROT	: Chimie Générale
		DREYFUSS	: Géologie Minéralogie
		THEOBALD	: Paléontologie, Géol. Strat.
		CROISOT	: Méthodes Math. de la Phys.
		QUANTIN	: Botanique
		NAHON	: Mécanique Générale
		CHALEAT	: Mécanique Appliquée
		BERNARD	: Chimie-Physique
		RIPPLINGER	: Physiologie Animale
		RIGAL	: Calcul Numérique
		VIENOT	: Physique
	Mme	ROZIS	: Physique
	MM.	THIEBAUT	: Géologie Minéralogie
		GOMOT	: Zoologie
		PLUVINAGE	: Physique Théorique
		ARBEY	: Astronomie
PROFESSEUR ASSOCIE	M.	DEFIX	: Mécanique Appliquée
PROFESSEURS SANS CHAIRE	MM.	POTIER	: Physique des Solides
		DEVIN	: Chimie Générale
		MOTCHANE	: Electronique
MAITRES DE CONFERENCES	MM.	VALLEE	: Mathématiques Appliquées
		REAL	: Zoologie
		GOUARNE	: Mathématiques
	Mle	LEGRAND	: Botanique
	MM.	THEOBALD	: Physique
		CERUTTI	: Chimie Appliquée
		REMOND	: Chargé d'Ens. Maîtrise de conf. de Chronométrie
		BONNEAU	: Chargé d'Ens. Maîtrise de conf. d'Astronomie
		GUERIN	: Chargé d'Ens. Maîtrise de conf. de Mathématiques.

CONSEILLER ADMINISTRATIF UNIVERSITAIRE : M. LAMBERT

-REMERCIEMENTS-
-=-=-=-=-=-=-

Ce travail a été fait à la Faculté des Sciences de Besançon, au Laboratoire de Physique des Solides, sous la direction de Monsieur le Professeur R. POTIER; il m'a laissé libre de choisir ce sujet, auquel il s'est ensuite attaché; ses amicales suggestions m'ont toujours été d'un grand secours. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance .

Je remercie Messieurs les Professeurs P. MESNAGE et J.L. BERNARD pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et l'aide qu'ils m'ont apporté lors de la préparation du deuxième sujet; je les remercie également d'avoir bien voulu faire partie de mon jury de thèse.

Je ne saurais oublier Monsieur CARISET et le personnel de l'atelier de mécanique du Cétéhor, dont les conseils m'ont été très utiles dans la réalisation pratique de mon appareillage .

Enfin je remercie mes camarades de Laboratoire, et en particulier Messieurs CABALA, VALENTIN, HUMBERT, qui ont consacré une partie de leur temps à m'aider .

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1
- Généralités
- Rétrospective et état actuel des travaux

Première Partie: APPAREILLAGE 5

I - Analyse succincte de l'appareillage 6

II - Réalisation du montage expérimental 8
1/ Dispositif gravimétrique 8
2/ Groupe de pompage 12
- pompes
- piège
- jauges
- alimentation régulée d'azote liquide
3/ Dispositif de chauffe 19
- four
- régulation
4/ Mesure de la température(thermocouple).... 31
5/ Enregistrement 33
6/ Entrée de gaz 36

III - Dificultés rencontrées
1/ Fil de suspension 40
2/ Chaleur de rayonnement 42
3/ Vide 44

Deuxième Partie: ETUDE THEORIQUE 50

I - Adsorption et cinétique d'oxydation 51

II - Lois cinétiques de formation des films minces et essais d'interprètation 60

III - Loi cinétique de formation des films épais... 68

Pages

Troisième Partie: RESULTATS EXPERIMENTAUX 77

A - Cinétique d'oxydation 79

1/ Oxydation du Niobium en feuilles 79

a) fil de suspension

b) échantillon

c) résultats expérimentaux et interprétation des résultats . . . . . .

2/ Oxydation du Molybdène en feuilles 86

B - Recherche d'un fil de suspension 93

1/ Fils non recouverts

2/ Fils recouverts.Technique du revêtement

3/ Résultats expérimentaux 95

a) fils de Niobium non recouverts

b) fils de Molybdène non recouverts

c) fils de Niobium et de Molybdène recouverts d'Alumine

CONCLUSION 102

BIBLIOGRAPHIE 104

-=-=-=-=-=-

INTRODUCTION

Nous nous proposons de réaliser un appareillage thermogravimétrique classique comprenant, un groupe de pompage, un dispositif de pesée, un dispositif de chauffe et un système d'enregistrement nous permettant ainsi de suivre de façon continue, l'avancement d'une réaction gaz-solide en fonction du temps, en prenant la pression du gaz et la température à laquelle s'effectue la réaction comme paramètres fixes.

Ce procédé continu et enregistreur de mesure de l'avancement est intèressant, car il élimine toute ambiguité d'interpolation entre les pointés et permet ainsi, une anamorphose plus sûre des courbes expérimentales en vue de la vérification des lois fondamentales.

Cet appareillage étant réalisé, nous limiterons notre domaine d'investigation, en nous intèressant plus particulièrement à l'étude de la cinétique des phénomènes d'adsorption d'Oxygène sur des échantillons en feuilles de deux métaux réfractaires, Niobium et Molybdène.

Vient enfin une étude aux rayons X des oxydes apparus lors de chaque expérience.

La nouveauté réside d'une part, dans la grande sensibilité de la balance, et d'autre part dans les performances du four.

L'Electrobalance CAHN RG, organe principal de l'appareillage, qui peut travailler sous vide ou en atmosphère contrôlée, permet en effet, d'apprécier le 1/10 de micron-gramme pour une charge maximum de 1 gramme.

L'échantillon, suspendu à l'un des fléaux de cette balance vient plonger dans un four à l'intérieur duquel il peut être soumis à des températures dépassant 2 200°C.

D'autre part, la nature même des échantillons étudiés constitue en soi, quelque chose d'assez nouveau. Les métaux réfractaires se sont révélés depuis peu d'années, des matériaux de grand intèrêt.

Le travail expérimental entrepris ici, est à inclure dans le grand chapître de "l'Oxydation des métaux", dont l'intèrêt, depuis quelques années seulement, ne cesse de grandir.

Sur le plan des applications surtout, alors qu'aux problèmes traditionnels se greffent des problèmes entièrement nouveaux posés par des techniques mises en oeuvre depuis peu, à l'échelle industrielle, l'importance des réactions d'oxydation des métaux, s'affirme aujourd'hui de la manière la plus spectaculaire.

-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-

Rétrospective et état actuel des travaux

Si le principe est connu de longue date, la véritable consécration de la méthode micro-gravimétrique ne date que d'une dizaine d'années.

Parmi les travaux les plus marquants, sans oublier ceux des "pionniers", citons :

CARRINGTON (1) qui dès 1923, utilise la méthode pondérale continue pour étudier l'oxydation du fer à haute température.

MC BAIN (2) construit en 1926, la première balance à hélice de silice.

UTIDA et SAITO (3) étendent cette étude à divers métaux et alliages.

Tous ces auteurs, excepté MC BAIN, utilisent une thermobalance ordinaire du type balance hydrostatique de GUICHARD.

VALLET P. (4) 1936, perfectionne la balance de GUICHARD, en y adaptant un dispositif enregistreur.

WAGNER et GRUNEWALD (5) en 1938, étudient l'oxydation du cuivre en construisant un modèle à flexion constitué par un fil de silice horizontal encastré à une extrémité.

Notons que toutes les balances utilisées par ces auteurs ne permettaient pas de travailler sous vide.

C'est CHEVENARD (6), qui en 1943, met au point une thermobalance, dont la construction devient vite industrielle. Mais c'est réellement à partir des années 1951-1953, grâce à de nouveaux perfectionnements des appareillages dûs principalement à BREFORT (7,8) et grâce aussi à une nouvelle impulsion donnée

par GULBRANSEN (9,10) TRAPNELL et RHODIN (11) que la méthode micro-gravimétrique prend son véritable essort.

L'instrument le mieux adapté reste à l'heure actuelle la microbalance de GULBRANSEN (9) améliorée par RHODIN (11) dont les caractéristiques sont les suivantes :

portée maximum	:	1 g
sensibilité	:	$5\text{-}10^{-8}$ g
pression minimum atteinte	:	10^{-7} mm de Hg
température maximum	:	1200°C

La grande sensibilité de cette balance permet de mesurer la prise de poids correspondant à une seule couche d'atomes.

Disposant d'une électrobalance ayant une sensibilité presque égale (10^{-7} g) à celle de la balance de GULBRANSEN/RHODIN, nous avons porté toute notre attention sur le dispositif de chauffe qui nous permet pour un vide limite plus modeste (10^{-5} mm de Hg), de faire des montées en température jusqu'à 2300°C, et par là même, d'atteindre des domaines encore peu explorés.

-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-

- Première Partie -

L' A P P A R E I L L A G E

- DESCRIPTION -- MONTAGE -

I - Analyse succincte de l'appareillage

La Balance, organe vital de l'appareillage, est placée dans un caisson de laiton comportant sous les deux extrémités du fléau, deux embouts, permettant un accès facile aux 2 boucles A (échantillon à peser) et C (tare) (voir schéma de principe, page suivante).

L'échantillon, suspendu à l'extrémité gauche du fléau (boucle A) par l'intermédiaire d'un fil de suspension en silice, plonge dans un four à résistor de carbone.

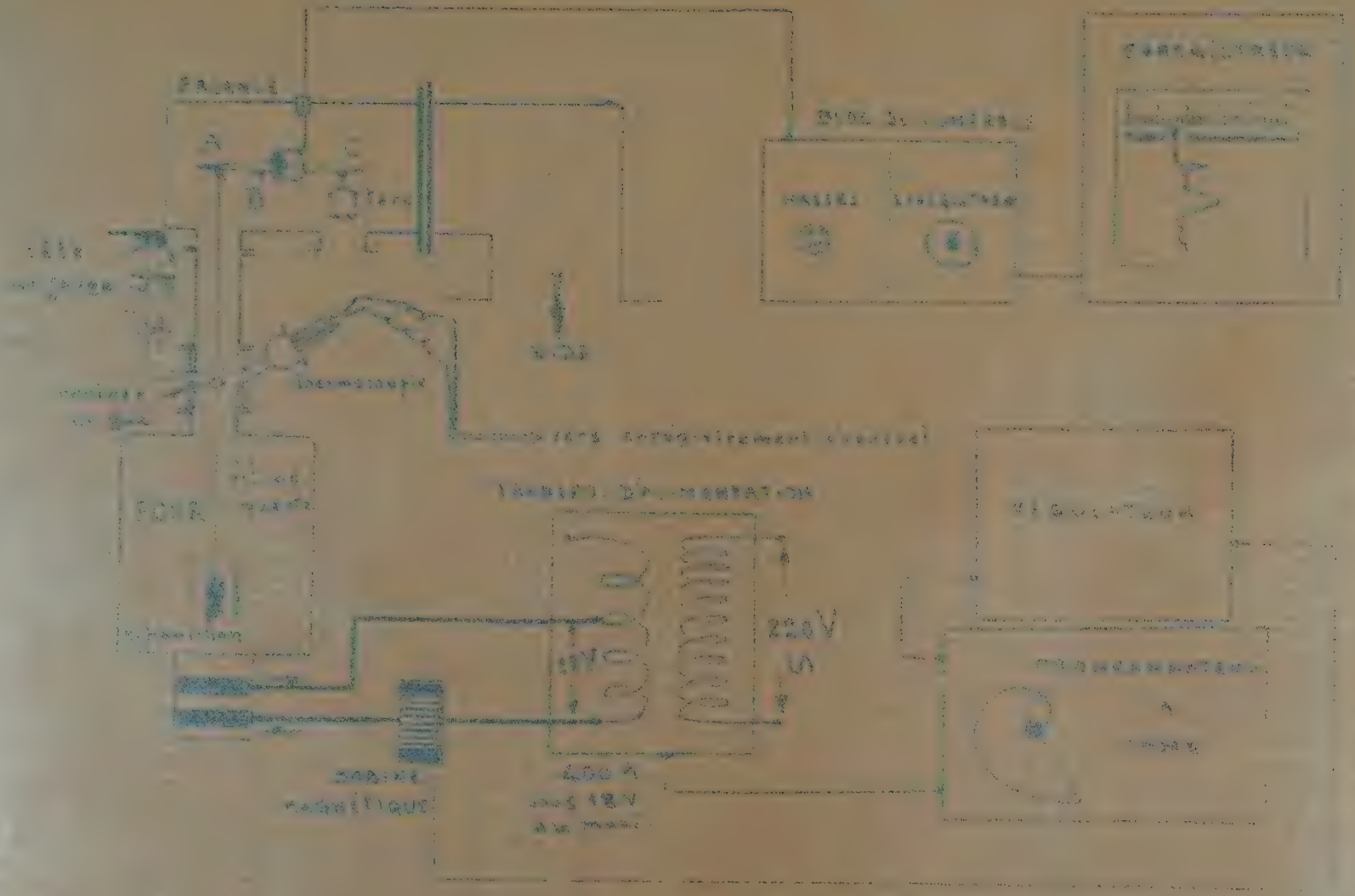
L'ensemble caisson-four constitue l'enceinte à vider. Cette enceinte est reliée au poste de pompage par un coude latéral.

La balance, qui est une balance à compensation est reliée par passage étanche, à son bloc de contrôle, lequel commande un enregistreur. Ces 2 appareils fournissent à chaque instant, l'intensité de la charge totale supportée par la boucle A.

Au four se rattache toute une installation annexe. Un transformateur (480 ampères sous 18 volts au maximum) un programmateur à came et un régulateur de température commandé directement par la tension prélevée à la sortie du transformateur d'alimentation par une bobine magnétique d'induction.

Juste au dessus du four, se trouve une arrivée de gaz, dont le débit est contrôlé par une vanne doseuse. Chaque partie enumérée succinctement ci-dessus, va faire l'objet, dans les pages suivantes d'une étude plus approfondie.

-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-



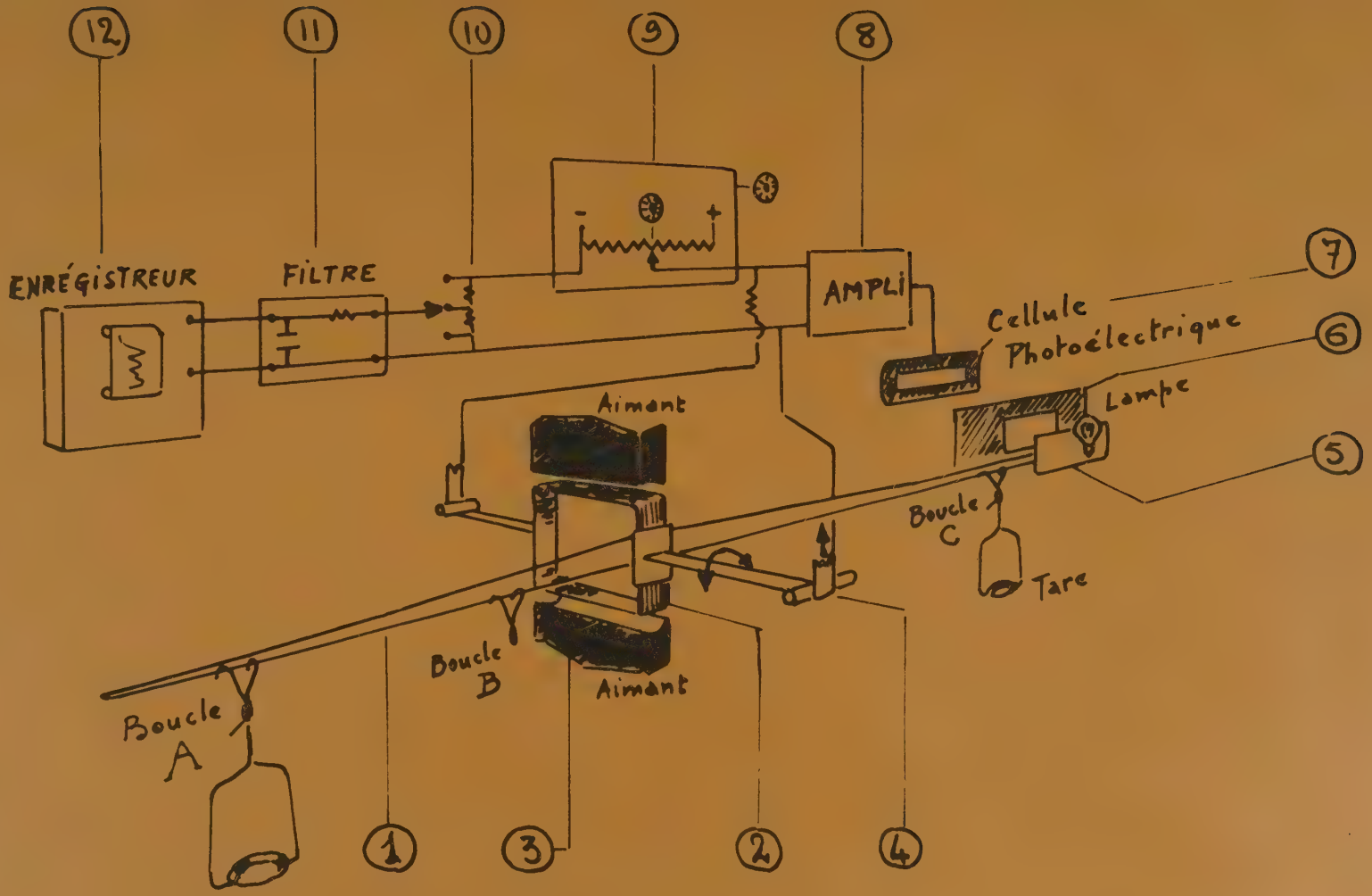
SCHEMA SYNOPTIQUE DE L'APPAREILLAGE

II - Réalisation du montage expérimental

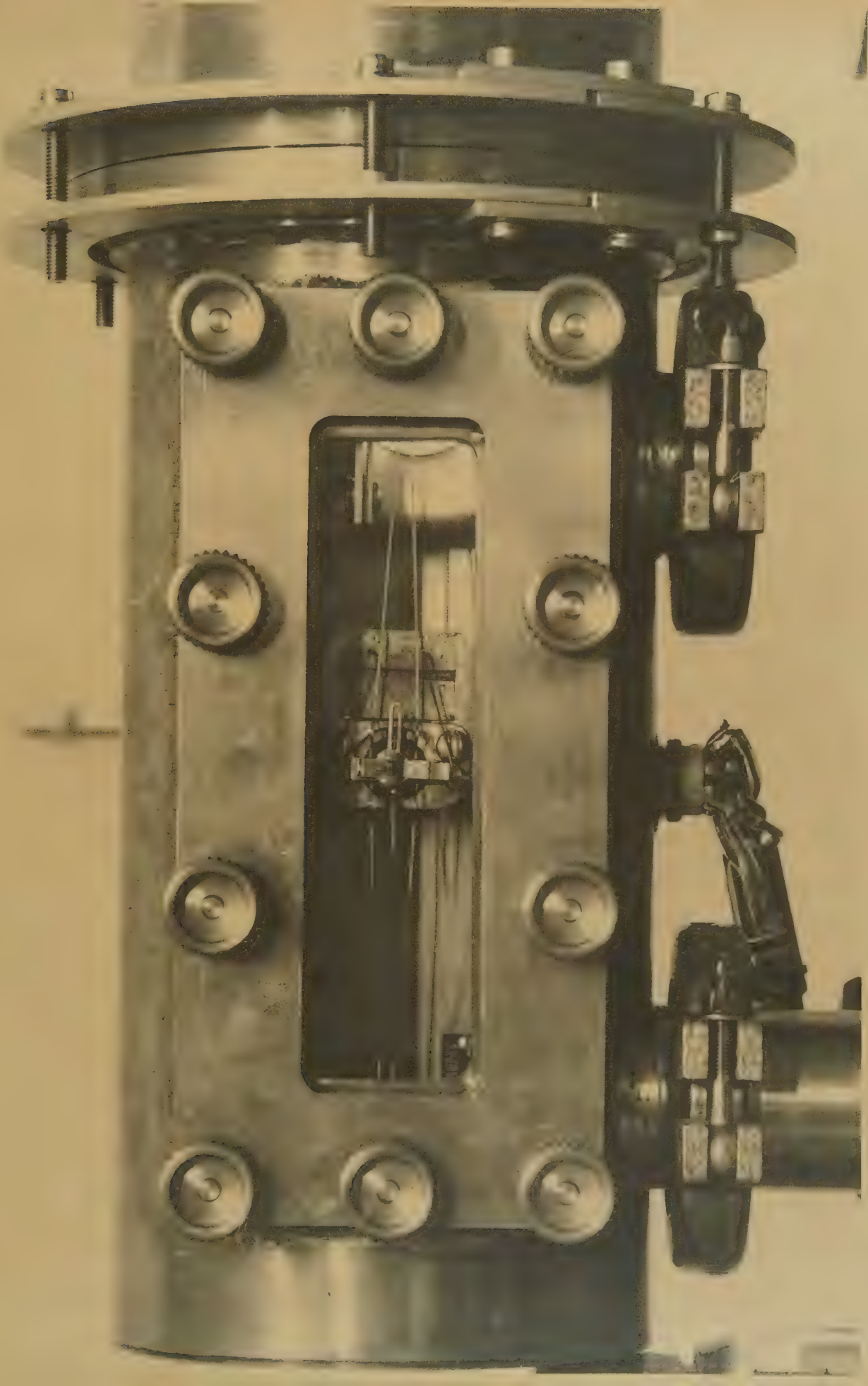
1) Le dispositif gravimétrique (voir schéma page suivante).

La balance est une Electrobalance CAHN RG, composée d'un fléau (1) , solidaire en son centre et perpendiculaire à lui, d'un enroulement cadre (2) placé dans un champ magnétique crée par deux pièces polaires magnétiques placées Nord-Sud (3).Ce fléau est suspendu sur rubans élastiques (4) supprimant ainsi tout risque de friction mécanique. L'échantillon se place sur l'une des boucles A ou B. La boucle C est une boucle de tarage. A l'extrémité droite du fléau (du côté de la boucle C) et solidaire de ce fléau, se trouve un petit écran (5) éclairé par le devant qui vient obturer plus ou moins une fenêtre (6) derrière laquelle se trouve une cellule photoélectrique (7) .

Cette électrobalance est un appareil de zéro. Les variations de poids modifient temporairement l'inclinaison du fléau. La cellule photoélectrique détecte ces variations d'inclinaison du fléau et les transforme en courant électrique. Ce courant est amplifié dans un amplificateur à 2 étages (8) et injecté dans l'enroulement (2) solidaire du fléau. Il y a création d'une force électromagnétique verticale qui rétablit le fléau dans sa position initiale. L'intensité de la variation de cette force électromagnétique de compensation est la mesure exacte de la variation de poids subie par l'échantillon ; ceci indépendamment des caractéristiques du tube, de la tension d'alimentation et de toutes variations électroniques.



_ SCHÉMA DE PRINCIPE DE L'ENSEMBLE DE PESÉE ET DE SON BLOC DE CONTRÔLE _



Principales caractéristiques de cette balance

	Boucle A	Boucle B
Capacité standard	1 g	2,5 g
Variation maximale de poids enregistrable sans rompre le vide.	200 mg	1000 mg
Sensibilité sur enregistreur 1 mV -0,5 %	10^{-7} g	5.10^{-7}g
Reproductibilité	2.10^{-7}g	10^{-6}g
Constante de temps	0,01 sec. à 0,6 sec. règlée à volonté	
Coefficient de température.	pratiquement nul	

La variation de la force électro-magnétique est fonction de la position du fléau et plus spécialement de la position de l'écran face à la fenêtre de la cellule photoélectrique. A charge maximum sur A (ou B) l'écran découvre complètement la fenêtre du phototube qui capte ainsi le maximum de lumière. Un excès de poids sur A reste sans effet puisque la cellule est saturée. L'inverse se produit lorsqu'on charge trop la boucle C de tarage.

A l'équilibre, la fenêtre du phototube est à moitié obturée. Obturer ou découvrir la fenêtre entièrement correspond à une perte de poids -ou à une augmentation de poids- de 200mg sur la Boucle A (1 mg sur B).

Le voltage total ($\pm$ 9 V) développé à travers l'enroulement et son circuit série, est fractionné en deux parties :

- Une partie de ce voltage est soustraite à l'aide d'un potentiomètre (9) qui transcrit directement avec une grande précision, l'intensité de ce voltage en milligrammes : cette lecture se fait sur la partie gauche du bloc de contrôle à l'aide du potentiomètre des masses (MASS DIAL) -voir photo du bloc de contrôle-

- La fraction restante du voltage est appliquée à travers une résistance à un diviseur de tension (10) abaissant cette tension par paliers, puis à un filtre passe-bas (11) , ce qui permet de jouer sur la constante de temps, tout en supprimant les forces de vibrations et la quantité de "bruit" que porte le signal.

C'est finalement un voltage connu, calibré avec précision, atténué et filtré qui arrive à l'enregistreur (12) et qui représente la variation de poids exacte subie par l'échantillon au cours d'une expérience.

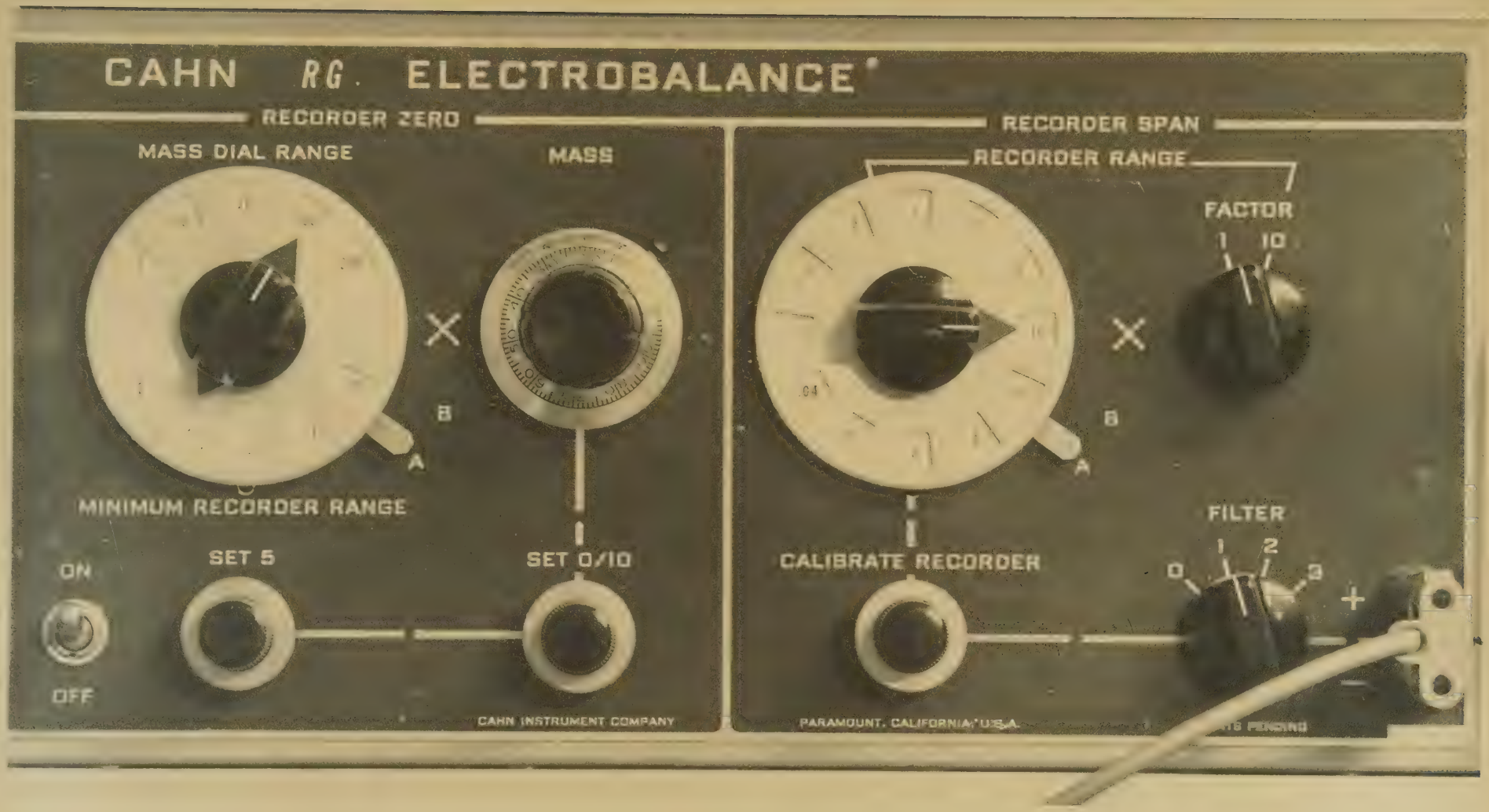
La sensibilité de l'enregistreur (en mg) ou variation totale à pleine échelle est affichée sur la partie droite du bloc de contrôle (Recorder Range) -voir photo-

Le bloc de contrôle comporte en outre :

a) deux règlages de zéro de l'enregistreur (set 5 et set 0/10) afin de règler la déviation minimum de l'enregistreur à 0 % de l'échelle.

b) un règlage de la déviation totale à 100 % de l'échelle grâce à un contrôle de calibre (Calibrate Recorder).

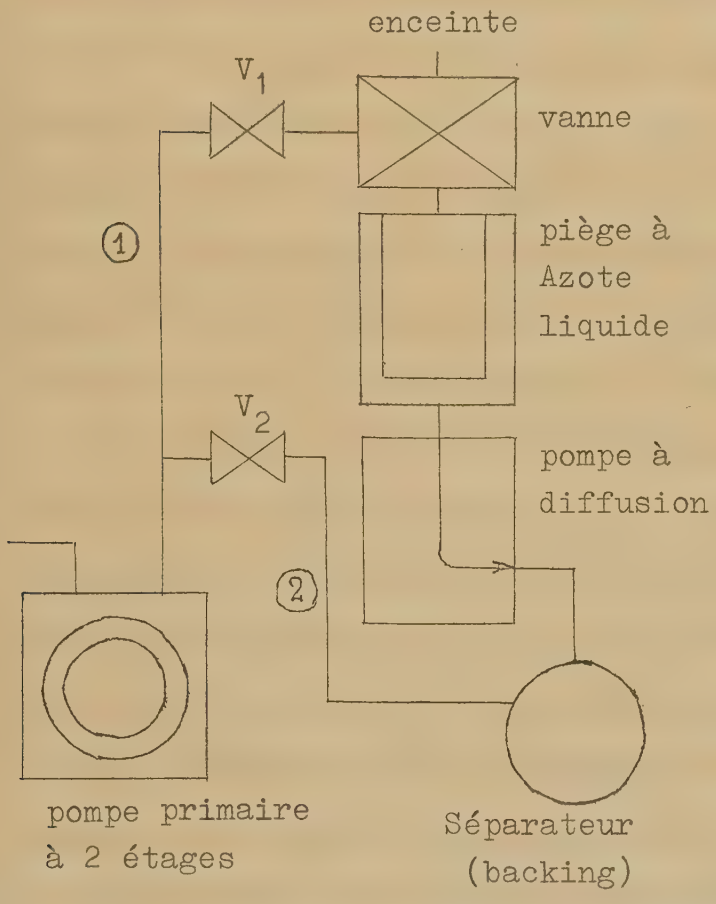
c) un bouton de commande du filtre passe-bas comportant quatre positions:


CAHN RG. ELECTROBALANCE
RECORDER ZERO
MASS DIAL RANGE
MASS
MINIMUM RECORDER RANGE
SET 5
SET 0/10
ON
OFF
CAHN INSTRUMENT COMPANY
RECORDER SPAN
RECORDER RANGE
FACTOR
1
10
CALIBRATE RECORDER
FILTER
0
1
2
3
PARAMOUNT, CALIFORNIA, U.S.A.

- 0 : filtre hors circuit
- 1 : constante de temps égale à 0, 068 sec.
- 2 : " " " " " 0, 17 sec.
- 3 : " " " " " 0, 5 sec.

2) Le poste de Pompage

Le vide dans l'enceinte où se loge la balance est réalisé par un groupe de pompage classique utilisé couramment en technique du vide et comprenant 2 circuits de pompage couplés :



- Circuit 1 : pompage direct dans l'enceinte en vue d'obtenir un vide primaire.
- Circuit 2 : pompage dans l'enceinte à partir de la pompe à palettes, à travers un séparateur, une pompe à diffusion, un piège et une vanne à vide moléculaire.

En jouant sur l'ouverture et la fermeture des vannes V_1 et V_2, on réalise ainsi :

- la mise en service du circuit 1 avec V_2 fermée et V_1 ouverte.

- la mise en service du circuit 2 avec V_1 fermée et V_2 ouverte.

Pompe primaire (Leybold). C'est une pompe à lest d'air à 2 étages d'une capacité d'aspiration de 6 m^3/heure à la pression atmosphérique, permettant d'obtenir dans l'enceinte, une pression totale limite de 2.10^{-3} Torr (1 Torr = 1 mm de Hg).

Pompe secondaire (Leybold). Pompe à diffusion de mercure à 3 étages, d'une capacité d'aspiration de 100 litres/sec. mesurée à 10^{-4} Torr, ceci directement au-dessus de la pompe. Après la traversée du piège et de la vanne, la capacité d'aspiration est tombée à 25-28 litres/sec. Cette pompe nous a permis d'obtenir dans l'enceinte, une pression totale limite de 10^{-5}Torr. (Pression totale limite donnée par le constructeur = 5.10^{-7} Torr).

Piège : Directement au-dessus de cette pompe se trouve un piège à Azote liquide chargé de capter les vapeurs de mercure s'élevant à son niveau, empêchant ainsi ces vapeurs de monter plus haut dans la conduite et notamment jusque dans l'enceinte, ce qui risquerait de poluer le dispositif de pesée et l'échantillon. Nous nous évitons ainsi la désagréable surprise de trouver parmi les produits de réaction, des carbures métalliques venus perturber les phénomènes d'oxydation.

Remarque : En fait, dans un groupe de pompage classique, tel celui précédemment décrit, il est très difficile d'éviter toute remontée d'huile ou de mercure dans l'enceinte. Une découverte récente fait état de remontées d'huile depuis la pompe primaire au cours du pompage direct. De plus, cette huile ne remonte pas seulement sous forme de vapeurs, mais

également sous sa forme liquide, par capillarité le long des parois des conduites.

Il faudrait pour bien faire, refroidir, les conduites du circuit primaire et y placer au moins un piège. Une technique toute nouvelle consiste à interposer entre la pompe primaire et l'enceinte, deux pièges :

- un piège à Zéolites : les zéolites sont des minéraux silicatés qui, déshydratés, ont pour particularité, d'être avides d'huile. Il est possible ensuite, lorsqu'ils en sont saturés, de leur faire reperdre cette huile, simplement en les chauffant.

- un piège à Cracking : destiné à "casser" les grosses particules d'huile, à les scinder en particules plus fines, qui elles, vont se piéger sur les conduites refroidies.

Ces pièges sont constitués d'une simple résistance chauffante (métal réfractaire : tantale, tungstène) placée dans un conduit suivant un diamètre.

Pour éviter enfin, les remontées d'huile sous forme liquide, la technique la plus sûre consiste à disposer à l'intérieur des conduits de vide, des bagues de téflon, matériau qui ne se laisse pas "mouiller" par l'huile.

Alimentation régulée du piège en azote liquide

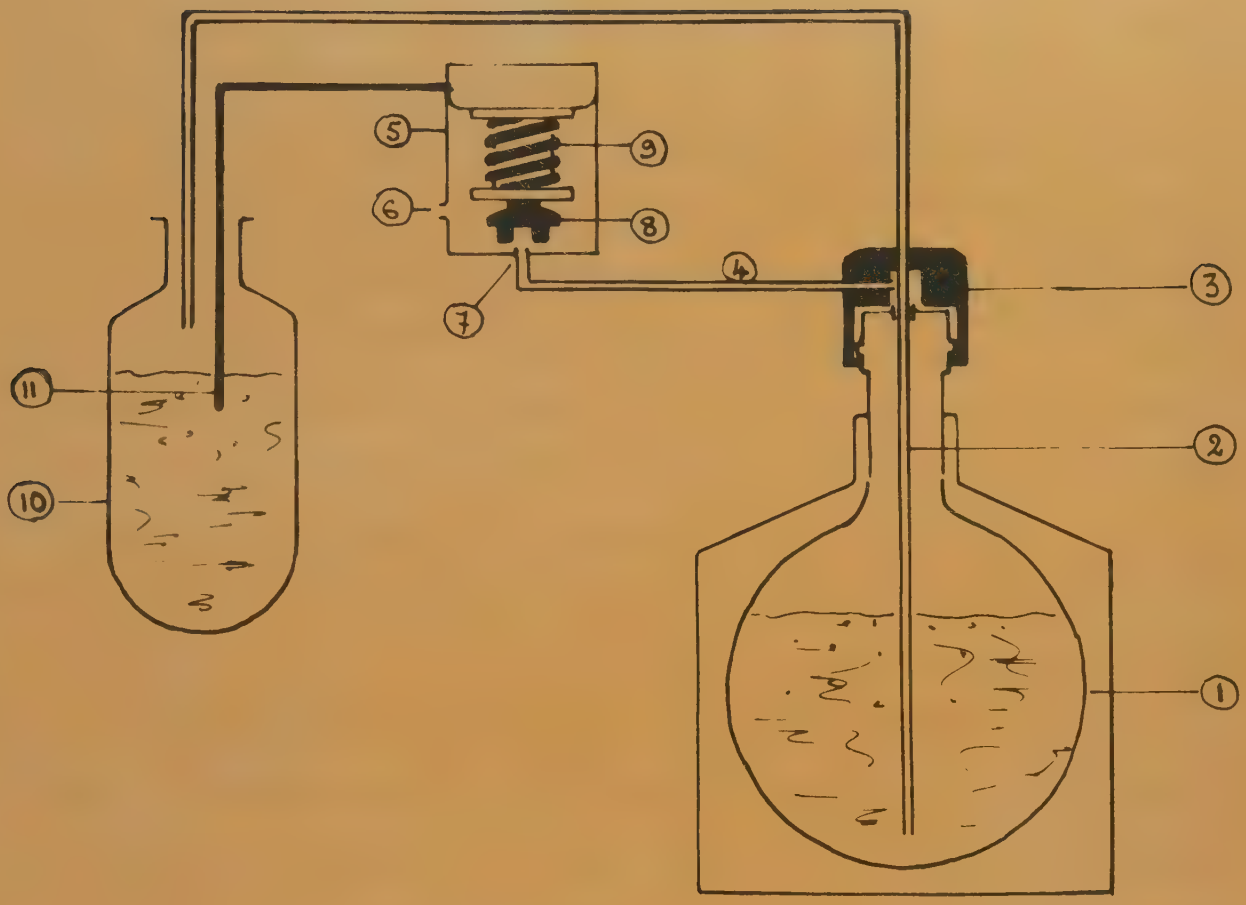
Une fois motivée, la présence du piège à azote liquide, restait le problème de son alimentation.

Les réactions d'oxydation étant souvent fort lentes, il fallait se prémunir en vue d'expériences de longue durée (12 heures souvent, et même 24 heures dans certains cas).

Il était indispensable que l'alimentation de ce piège en azote liquide se fasse d'elle-même et ceci pendant un jour entier. C'est ainsi que nous avons du prévoir un dispositif d'alimentation (voir schéma, page suivante) dont le fonctionnement repose sur la commande d'une vanne d'admission d'air (5) par une sorte de thermomètre à tension de vapeur dont la sonde (11) remplie de gaz (méthane) communique avec le soufflet (9) de la vanne. Lorsque la sonde pénètre dans le réfrigérant du piège (10), le gaz de la sonde se condense, le soufflet se comprime et ouvre la vanne (5) . L'écoulement de l'azote liquide du réservoir (1) vers le piège (10) est stoppé puisqu'il ne règne plus de surpression dans le réservoir par suite de l'ouverture de la vanne, car la vapeur créée par l'évaporation du réfrigérant à l'intérieur du réservoir, s'échappe maintenant vers l'atmosphère libre par la conduite d'échappement (4) et à travers l'ouverture (6) pratiquée dans la vanne.

Dès que l'azote liquide dans le piège atteint un niveau trop bas pour que l'extrémité de la sonde puisse y plonger, cette dernière s'échauffe, le gaz qui y était condensé s'évapore et se dilate, ce qui entraîne la fermeture de la vanne par la dilatation du soufflet. Lorsque la vanne est fermée, la surpression dûe à l'évaporation du réfrigérant dans le réservoir, pousse le liquide à travers le siphon (2) vers le piège (10).

Compte tenu des pertes (par évaporation et par conduction à travers les parois métalliques), la consommation en azote liquide est un peu inférieure à 1 litre par heure, ce



- SCHÉMA DE PRINCIPE DU DISPOSITIF D'ALIMENTATION DU PIÈGE EN AZOTE LIQUIDE -

(1) Réservoir (25 l)
(2) Siphon
(3) Couvercle du réservoir
(4) Conduite souple de liaison
(5) Boitier de vanne
(6) Sortie de gaz
(7) Siège de vanne
(8) Platine de vanne
(9) Soufflet
(10) Piège réfrigéré
(11) Sonde thermométrique

qui nous laisse, avec une bonbonne de 25 litres (qui n'en contient jamais que 21 ou 22 litres) une autonomie de 24 heures.

Vannes : La vanne à vide moléculaire située au-dessus du piège est une vanne à soufflet dont le degré d'étanchéité est de 10^{-7} Torr. Les vannes V_1 et V_2 sont des vannes à membrane à passage direct, étanches jusqu'à 10^{-5} Torr.

Raccords : Les raccords entre la pompe à palettes et la vanne V_1 dans le circuit 1 et entre le séparateur et la pompe à diffusion dans le circuit 2 sont réalisés par des tuyaux souples en chlorure de polyvinyl éliminant grandement les vibrations engendrées par la pompe à palettes.

Ce dispositif anti-vibrations permet à la balance de travailler dans les meilleures conditions.

Jauges : Nous avons disposé le long du circuit de vide, 3 têtes de jauges permettant la lecture instantanée des pressions partielles qui règnent en différents endroits de la colonne de vide.

- au niveau du backing (réserve de vide) : une tête de jauge pour la mesure du vide primaire.
- au niveau de l'enceinte, entre le caisson de la balance et le four : une tête de jauge pour la mesure du vide primaire et une tête de jauge pour la mesure du vide secondaire.

Les deux têtes de jauges pour la mesure du vide primaire ($> 10^{-3}$ Torr) sont des manomètres à résistance du type "Jauge de PIRANI". Chaque tête contient un fil de tungstène qui, lorsqu'il est parcouru par un courant, s'échauffe et parvient à une température T_1 supérieure à la température ambiante T_0. La valeur T_1 est fonction de la pression du gaz dans

l'enceinte. Ce fil constitue l'une des branches d'un pont de Wheatstone, contenu dans un coffret d'alimentation. On cherche à maintenir T_1 constante et c'est l'énergie fournie qui est fonction de la pression. Les déviations du galvanomètre du pont qui traduisent ces variations d'énergie sont directement utilisées pour mesurer la pression.

La tête de jauge pour la mesure du vide secondaire (10^{-3} - 10^{-8} Torr) est un manomètre à ionisation à cathode chaude.

La concentration des molécules de gaz dans l'enceinte, donc la pression partielle de gaz est directement proportionnelle au courant ionique mesuré entre une cathode émettrice d'électrons et un collecteur d'ions provenant du choc des électrons émis avec les molécules de gaz.

3) Le dispositif de chauffe.

Ce dispositif comprend deux parties essentielles :

- un four
- son complément indispensable : un appareillage de régulation de la température.

A) Le four.

Cet appareil nous a été fourni par la firme allemande LINSEIS.

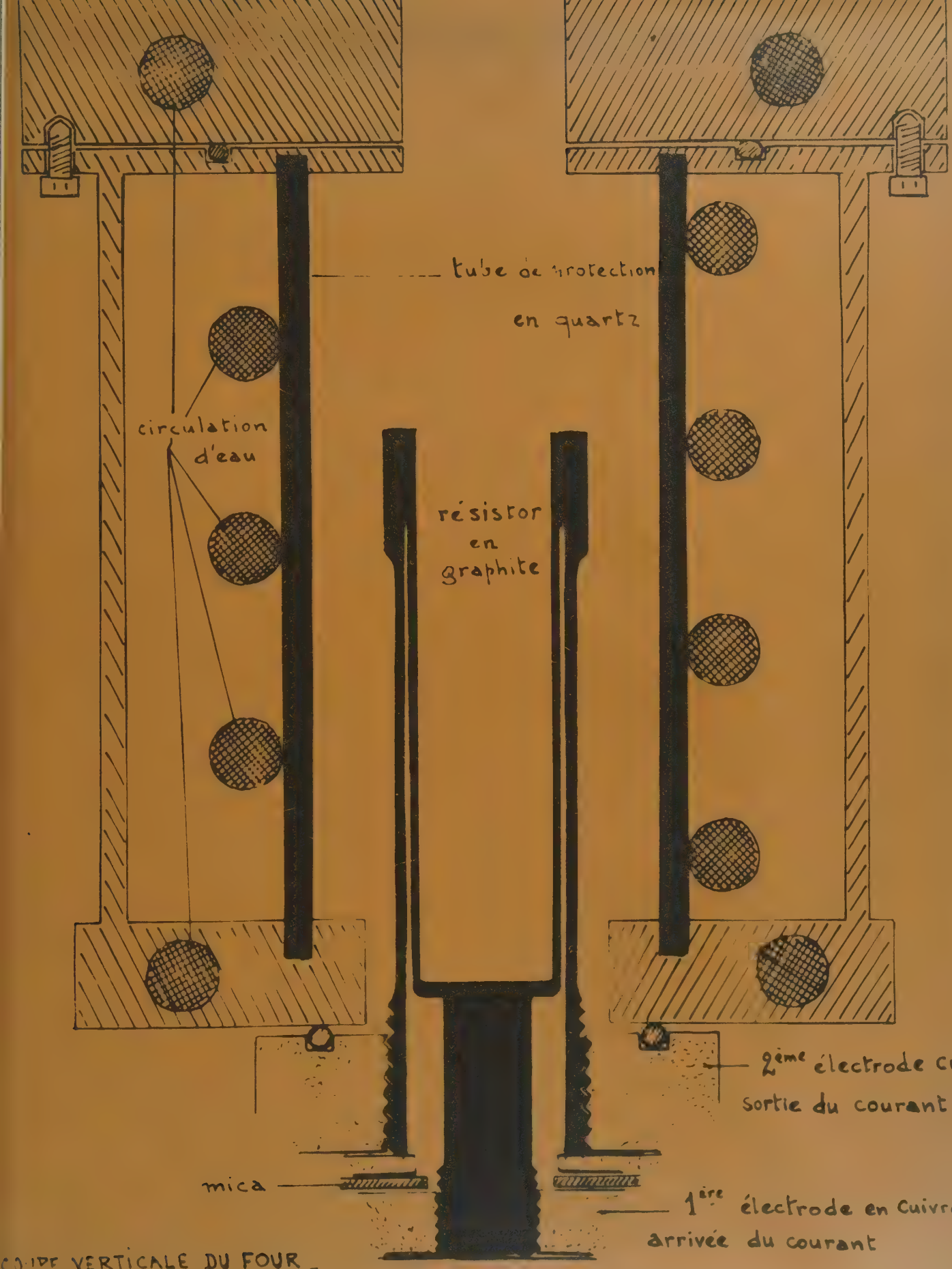
Il s'agit d'un four à résistance, alimenté en courant alternatif par un transformateur 220 V/ 18 V, 10 KVA ; le résistor de ce four est en carbone, composé de deux tubes concentriques (voir figure 1 page suivante) comportant chacun à leur extrémité inférieure une partie filetée venant se visser dans une bague de cuivre jouant le rôle d'électrode. Ces têtes de connexions sont refroidies par une circulation d'eau.

Le contact entre les deux tubes se fait à leur partie supérieure, sur toute la surface d'un tronc de cône.

Autour du résistor se trouve un tube de protection en quartz.

Etant donnée la nature du matériau dont est fait le résistor, ce four est prévu pour travailler sous vide. En atmosphère oxydante, il est conseillé de ne pas travailler à une pression supérieure à 1 mm de Hg pour éviter toute détérioration du résistor.

Il existe bien entendu, à l'intérieur de ce résistor un gradient de température, tant vertical que radial -le second, quasi-inexistant en regard du premier-, mais une particularité intèressante de ce résistor est de possèder une zône de chauffe



COUPE VERTICALE DU FOUR -

échelle 1

haute de 30 mm, dans laquelle la température reste pratiquement constante ; on ne commet pas, en disant cela, une erreur relative de $\frac{1}{100}$ (voir figure 2).

B) Régulation de la température.

Alimentation du four. Cette alimentation du four se fait par l'intermédiaire d'un transformateur (rapport de transformation $\frac{n_1}{n_2} \neq 12$) capable de délivrer au secondaire, 480 Ampères sous 18 volts alternatifs, au maximum de chauffe.

Le dispositif de régulation comprend 4 parties essentielles (voir schéma, page suivante)

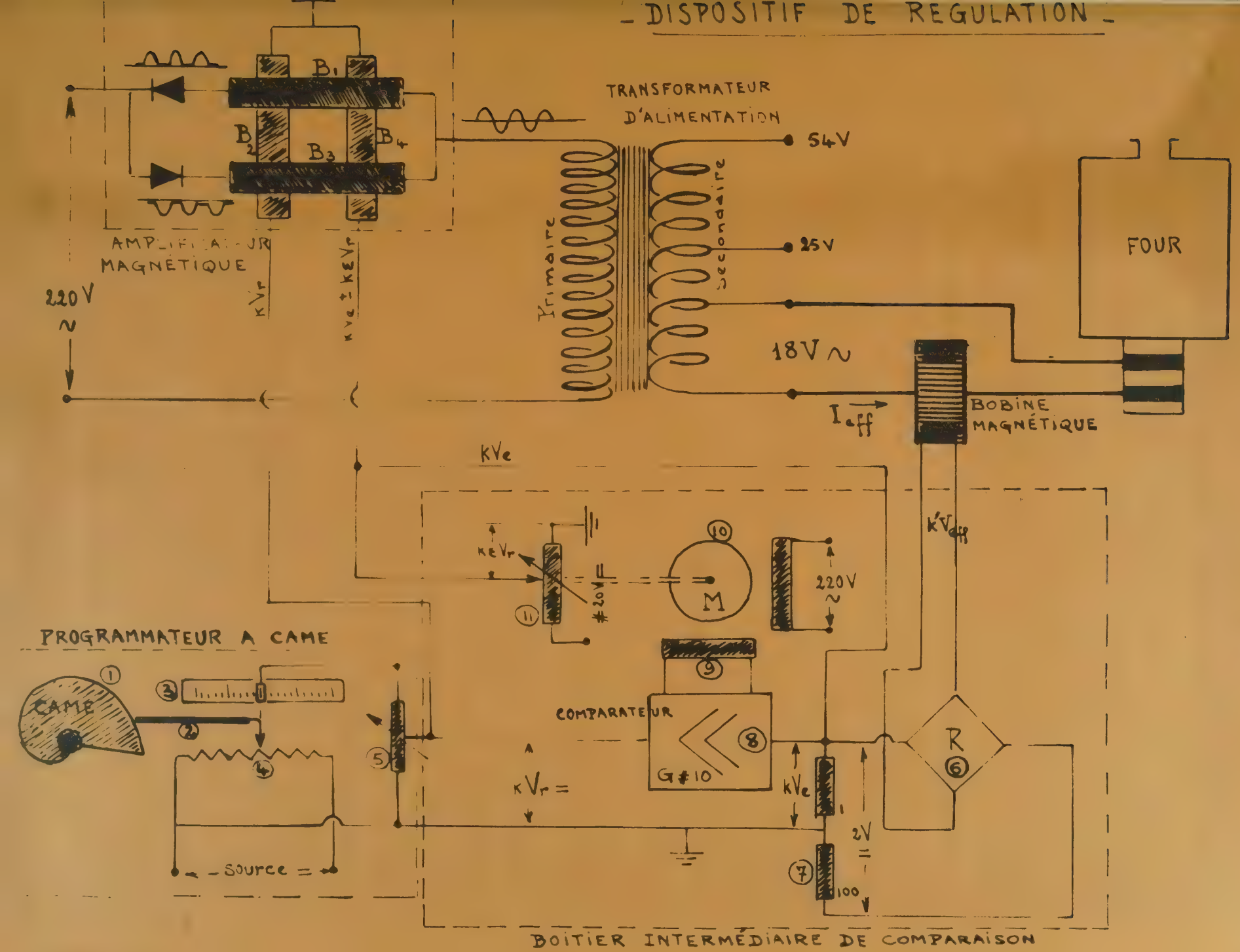
- Un programmateur à Came
- Une bobine magnétique d'induction.
- Un boitier intermédiaire de comparaison.
- Un ampli-magnétique.

a) Programmateur à came (I) - C'est un appareil de commande comportant une came (1) entrainée par un moteur. En tournant sur elle-même, cette came déplace une tige latérale (2), laquelle entraîne l'aiguille indiquant la valeur nominale sur l'échelle de température (3) et le patin d'un potentiomètre de valeur nominale (4).

La came ayant dans le cas présent, un profil en spirale logarithmique et la vitesse de rotation du moteur étant uniforme, le mouvement du curseur en fonction du temps est linéaire.

La tension prélevée sur le potentiomètre varie elle aussi linéairement en fonction du temps : cette tension, continue -le potentiomètre étant alimenté par une source continue-,

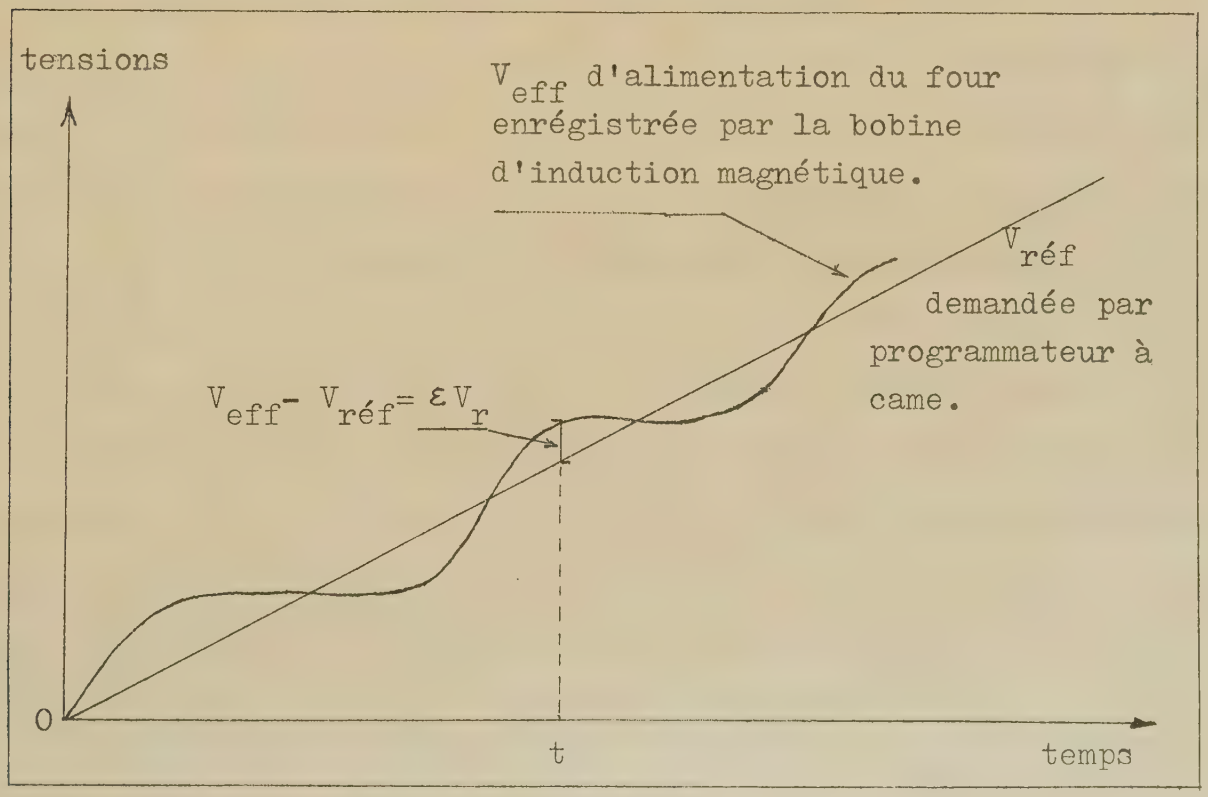
DISPOSITIF DE REGULATION



nous l'appelerons tension nominale ou tension de référence et la désignerons par $V_{réf}$. C'est la valeur de la tension demandée à chaque instant par le programmateur (suivant le tableau de marche que lui a fixé l'expérimentateur) et nécessaire au bon fonctionnement du four.

b) Bobine magnétique (II). Entourant l'un des cables d'alimentation du four, cette bobine d'induction enregistre de façon continue les variations de flux du vecteur induction créé par le courant I_{eff} qui, effectivement alimente le four. La bobine est alors parcourue par un courant induit proportionnel à I_{eff}, soit $k'I_{eff}$.

La tension alternative délivrée aux bornes de cette bobine est à chaque instant proportionnelle à la tension effective V_{eff} qui est effectivement appliquée au bornes du four, soit $k'V_{eff}$.



Cette valeur effective V_{eff} oscille autour d'une valeur moyenne qui est la valeur nominale de référence $V_{réf}$.

Le dispositif de régulation n'a qu'un but : faire en sorte qu'à chaque instant : $V_{eff} = V_{réf}$.

c) Boitier intermédiaire de comparaison (III):(Se reporter au schéma général de régulation). Cet appareil à pour buts de comparer à chaque instant les tensions $V_{réf}$ et V_{eff} , et de sortir et amplifier la différence$(V_{eff}-V_{réf})$.

-Comparaison des tensions $V_{réf}$ et V_{eff}.

Avant de comparer ces deux tensions, il faut les ajuster, c'est-à-dire amener leurs amplitudes respectives au même ordre de grandeur. C'est ainsi que la tension de référence $V_{réf}$ recueillie sur le potentiomètre de valeur nominale (4) est appliquée à un second potentiomètre (5), lequel délivre à sa sortie une tension continue proportionnelle à $V_{réf}$, soit $k\ V_{réf}$.

De même la tension effctive $k'V_{eff}$ délivrée par la bobine magnétique d'induction est tout d'abord redressée et filtrée (6) puis appliquée aux bornes d'un pont à résistances $(\frac{R_1}{R_2} \neq \frac{1}{100})$. A la sortie, la tension prélevée est continue, égale à $k\ V_{eff}$, et de ce fait, peut être directement comparée à la tension $k\ V_{réf}$.

Les deux tensions $k\ V_{réf}$ et $k\ V_{eff}$ sont alors appliquées, en opposition, à un comparateur (8) , lequel délivre à chaque instant une tension proportionnelle à $(V_{eff} - V_{réf})$ préalablement amplifiée par un vibreur-amplificateur à contre-couplage, transistorisé, dont le gain est voisin de 10 .

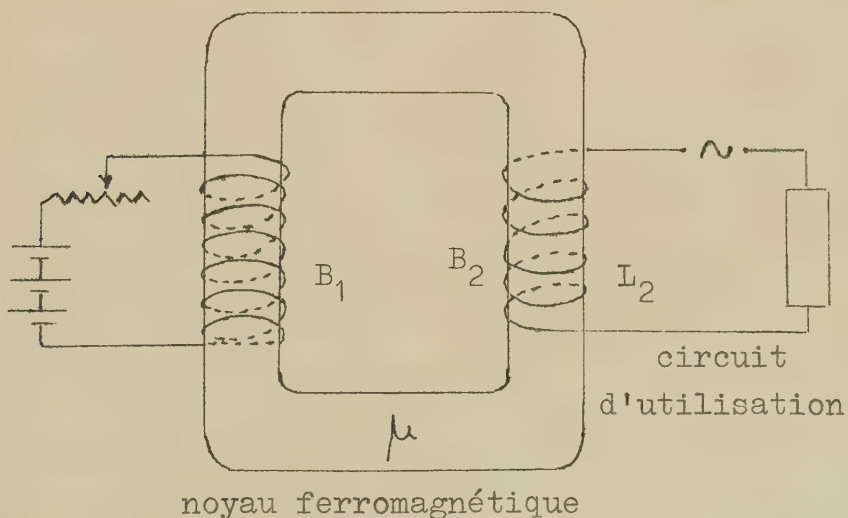
Nous appelerons par la suite la quantité $(V_{eff} - V_{réf})$ tension d'erreur que nous noterons εV_r .

A la sortie du comparateur-amplificateur, la tension délivrée, soit $k\,\varepsilon\,Vr$, qui est une tension continue, attaque l'induit (9) d'un moteur synchrone (10) lequel, couplé à un réducteur de vitesse transforme mécaniquement le mouvement rotatif de son axe en un mouvement linéaire d'un curseur sur un potentiomètre (11).

Le moteur tourne dans un sens ou dans l'autre suivant que la différence de potentiel ($V_{eff} - V_{réf}$) est positive ou négative. Lorsque $V_{eff} = V_{réf}$ (circuit accordé), $Vr = 0$: le moteur ne tourne pas.

Nous disposons donc, sur le potentiomètre (11) d'une tension $k\,\varepsilon\,Vr$, positive ou négative, prête à être réinjectée en série avec $k\,V_{eff}$ pour faire en sorte que la différence ($V_{eff} - V_{réf}$) s'annule.

d) <u>Amplificateur magnétique ou Transducteur</u>.



<u>Rappels</u> :

Reportons-nous au schéma ci-contre : En se plaçant dans des conditions telles que l'on se trouve au voisinage de la saturation du fer, une variation du courant continu dans B_1 permet alors de règler la perméabilité du noyau de fer et par suite, d'agir sur la valeur de la self-inductance L_2

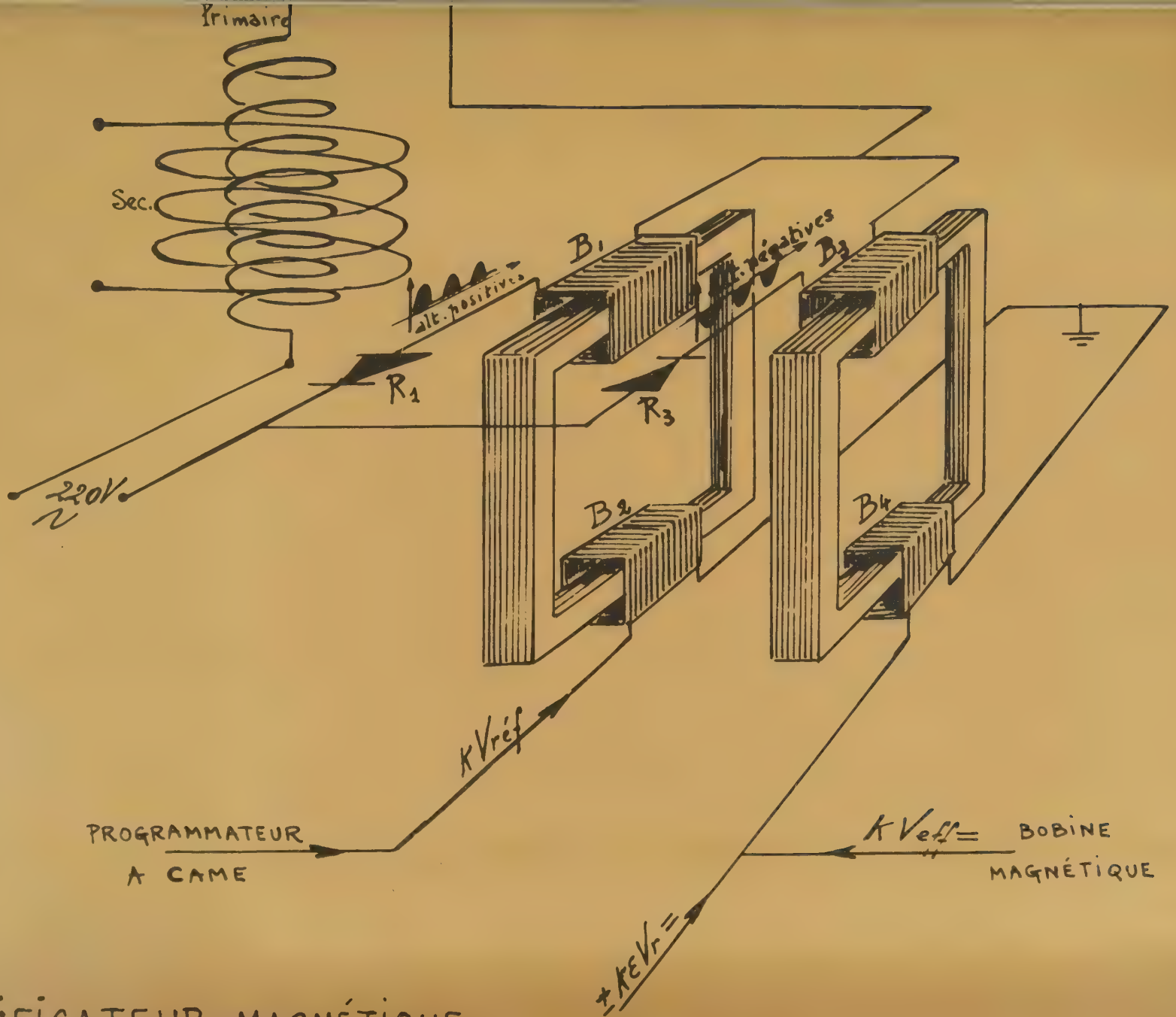
de la bobine B_2, donc sur l'intensité du courant alternatif qui parcourt le circuit d'utilisation contenant B_2.

Notons qu'une diminution de l'intensité qui parcourt B_1 entraine une augmentation de l'intensité traversant B_2 et inversement.

-=-=-=-=-=-=-=-=-

Le fonctionnement du transducteur qui nous intèresse est basé sur le principe que nous venons d'énoncer ; mais toutes les parties constituantes du schéma ci-dessus sont dédoublées et nous avons en somme 2 amplis magnétiques en parallèle (voir schéma). Premier ampli : constitué par 2 bobines B_1 et B_2 montées sur un même noyau ferromagnétique. La bobine B_2 appartient au circuit de commande (courant continu). Elle est en effet alimentée par la tension continue $k\ V_{réf}$, prélevée à la sortie du programmateur à came. Toute variation du courant qui la parcourt permet d'agir directement sur l'intensité du courant qui parcourt la bobine B_1 appartenant au circuit d'utilisation. Cette bobine B_2 est parcourue par un courant alternatif, mais dont on a conservé les alternances positives uniquement (effet de la diode placée en amont). Ainsi toute variation du courant continu de référence, permet d'agir sur la seule composante positive du courant alternatif.

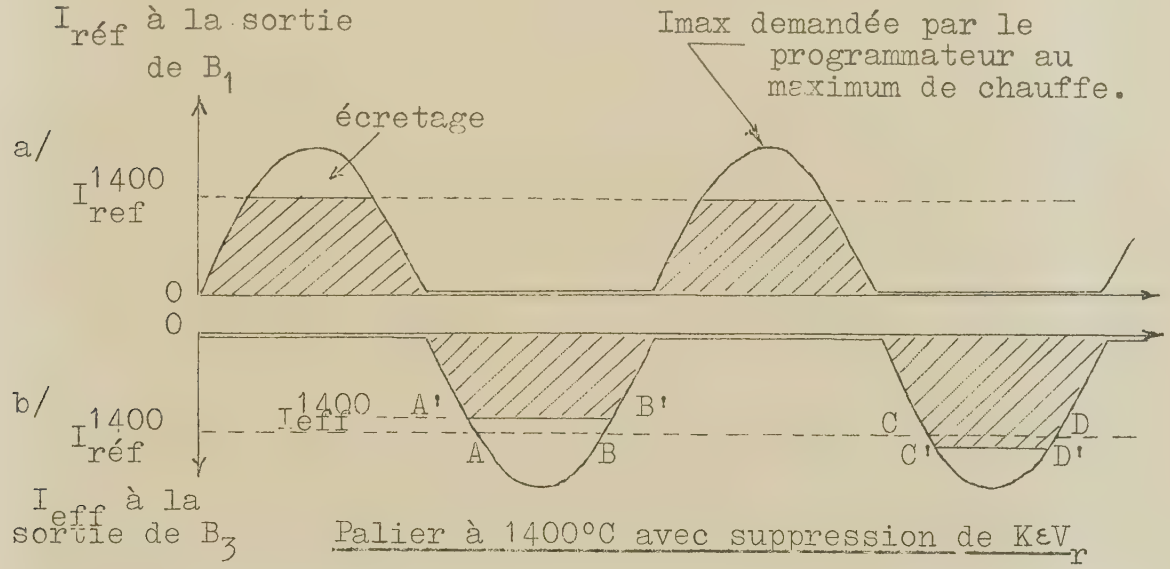
Le second amplificateur est identique au précédent, mais cette fois, la bobine B_4 appartenant au circuit de commande est alimentée en continu par la somme algébrique ($k\ V_{eff}$) tension venant de la bobine magnétique ($\pm\ k\varepsilon V_{réf}$) tension d'erreur venant du comparateur.



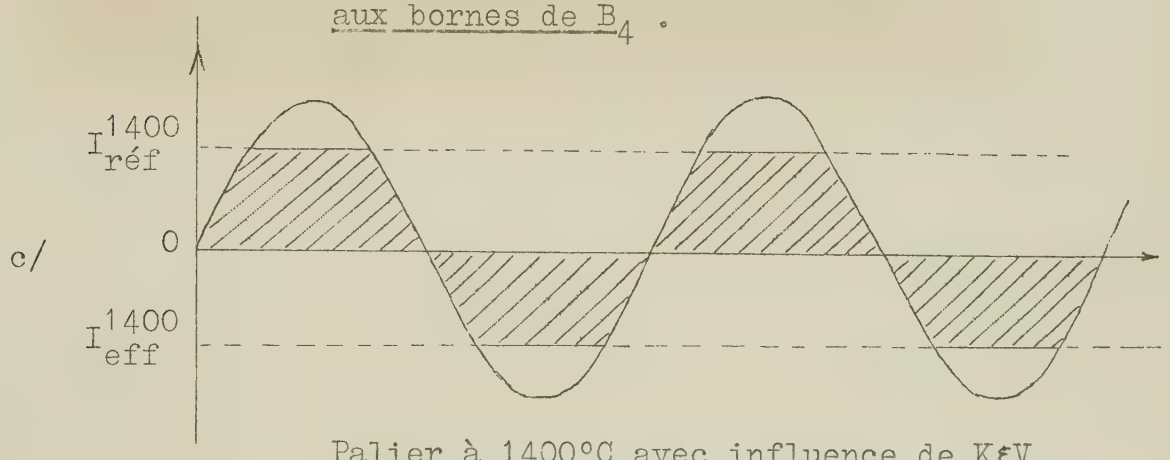
AMPLIFICATEUR MAGNÉTIQUE

Toute variation du courant continu parcourant B_4 permet d'agir maintenant sur la seule composante négative du courant alternatif qui parcourt B_3 (effet de la diode R_3).

A la sortie commune des 2 bobines B_1 et B_3, les alternances positives et négatives se retrouvent : le courant d'alimentation du primaire du transfo. redevient sinusoïdal. Pour mieux comprendre ce qui se passe, prenons un cas particulier. Nous sommes à 1400° C par exemple et nous voulons effectuer un palier à cette température (voir schéma ci-dessous).



Palier à 1400°C avec suppression de $K\varepsilon V_r$ aux bornes de B_4 .



Palier à 1400°C avec influence de $K\varepsilon V_r$ aux bornes de B_4 .

Le programmateur demande alors pour le four une intensité $I_{réf}^{1400°C}$ (cas a). La bobine B_2 sollicite la bobine B_1 par l'intermédiaire du noyau de fer. Celle-ci, parcourue par un courant à alternances positives, écrête ce courant pour ne prendre que ce qu'il lui faut et sort finalement un courant dont l'amplitude peut être représentée par a).

La bobine magnétique placée sur le cable d'alimentation du four capte alors un courant $I_{eff}^{1440°C}$, qui est refressé, filtré et transformé et réinjecté sur la bobine B_4 du 2ème ampli. La bobine B_3 réagit d'après les variations de courant dans B_4 et sort un courant dont l'amplitude (fig. b) oscille autour de la valeur moyenne $I_{réf}^{1400°C}$. C'est ici que le dispositif de régulation entre en jeu.

Plaçons-nous (figure b) sur le palier A'B'. L'intensité effective $I_{eff}^{1400°C}$ est inférieure à l'intensité $I_{réf}^{1400°C}$ demandée par le programmateur et schématisée par le palier AB.

Le dispositif de régulation doit faire en sorte que le palier A'B' soit amené en AB.

Dans le cas présent, le comparateur enregistre et délivre à la bobine B_4 une variation du courant $(I_{eff} - I_{réf})$ négative.

Le courant parcourant B_4 diminuant, la perméabilité du noyau ferromagnétique diminue, la self-inductance de la bobine B_3, diminue également, et par conséquent le courant parcourant B_3 augmente. A la sortie de B_3, l'amplitude du courant effectif est telle que le palier A'B' est maintenant ramené sur le palier AB.

Si nous nous plaçons au palier suivant C'D', c'est l'inverse qui se produit. La correction se fera cette fois négativement de façon à amener ce palier sur CD.

Si la régulation joue parfaitement, nous devons trouver à l'entrée du primaire, une intensité alternative ayant l'allure figurée en c). Notons pour terminer que le dispositif de régulation est tel qu'il ne permet pas un écart de plus de 2°C en plus ou en moins de la valeur nominale de référence.

-=-=-=-=-=-=-=-

4) Mesure de la température.

Nous utilisons pour la mesure des températures jusqu'à 2300°C, un couple thermo-électrique (voir schéma) constitué par deux fils de 0,2 mm de diamètre, l'un de Tungstène pur, l'autre de Tungstène rhénié à 26 % de Rhénium. Ces deux fils sont isolés par de l'oxyde de Béryllium très pur (glucine) et entourés d'une gaine métallique réfractaire étanche constituée par du Tantale.

Ce couple W/W - Re 26 % possède des caractéristiques thermo-électriques assez linéaires spécialement vers les hautes températures : le peu d'inflexion de sa courbe (f.e.m/température) permet d'espèrer l'utiliser avec une sensibilité inchangée jusque vers 2500° C. Nous estimons que les températures relevées sont exactes à $\pm$ 20° C près à 2200° C.

Ce couple thermo-électrique est inclu dans notre montage sur une sortie à 45° prévue sur le manchon refroidi (voir schéma , page 43). La gaine est coudée (la gaine de

Tantale s'y prête fort bien) à l'intérieur du manchon et à partir de cet endroit plonge verticalement dans le four. Le thermo-couple, une fois en place, la soudure chaude aboutit exactement au centre de la zone de température constante. Comme nous ne disposons que d'un enregistreur monovoie, ne nous permettant que l'enregistrement d'un seul phénomène, variation

de poids de l'échantillon ou température, nous avons fait dès le début, et une fois pour toutes, un étalonnage aussi précis et fidèle que possible du couple thermo-électrique. En plaçant un voltmètre aux bornes de sortie du transducteur, nous avons relevé les tensions de sortie en fonction de la température (voir courbe page suivante). Le voltmètre restant en permanence branché aux bornes de sortie du transducteur, il nous suffira, pour chaque expérience, de lire la valeur de la tension de sortie et de faire la correspondance sur la courbe précitée pour connaître exactement les conditions de température auxquelles nous opérons.

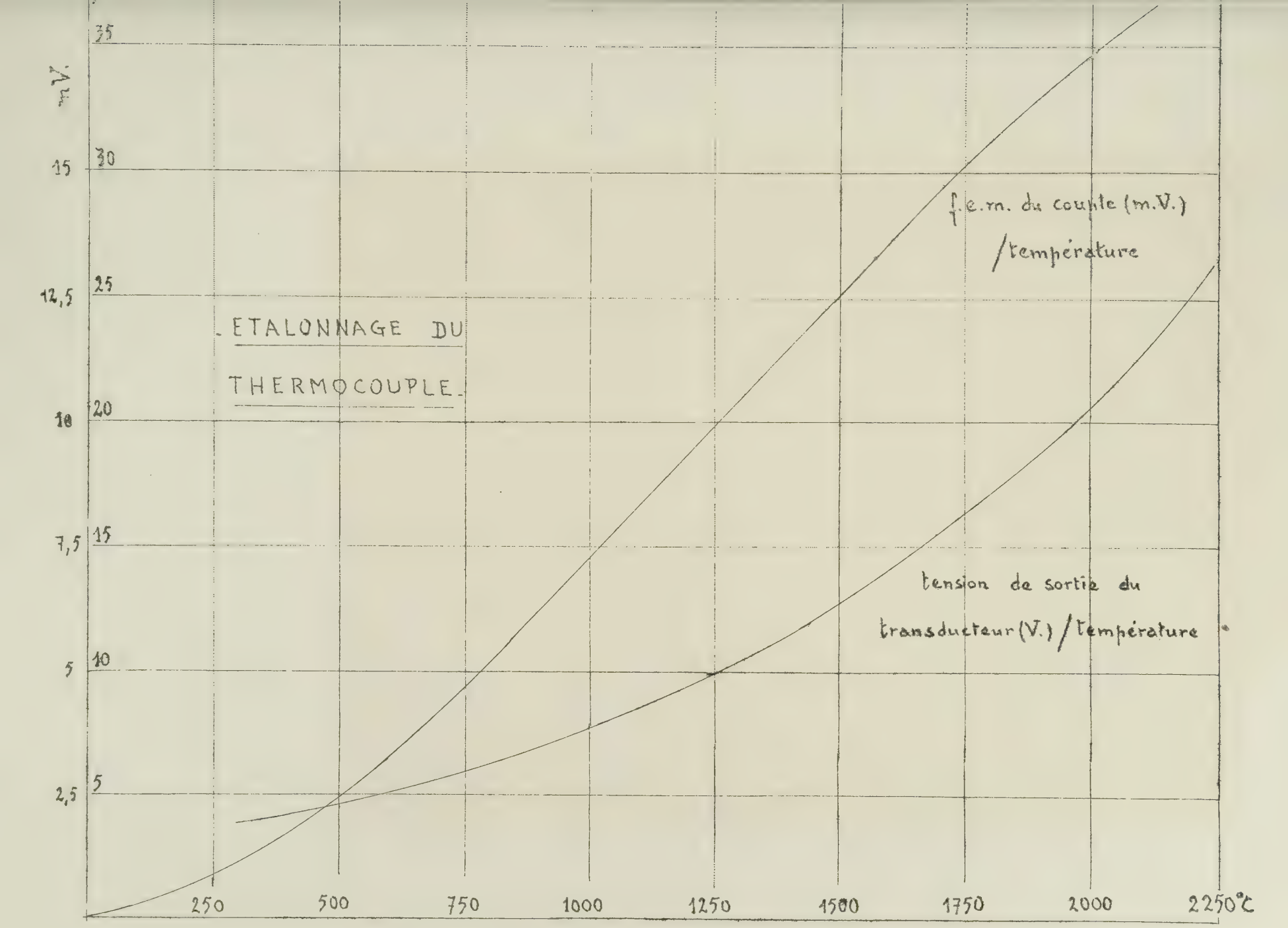
5) Système enregistreur.

L'extrême sensibilité de la balance ne pouvant être atteinte qu'à condition de possèder un enregistreur lui-même très sensible et très précis, il nous a fallu porter une attention toute particulière sur le choix de cet appareil.

C'est en effet, comme nous allons le voir, de la seule qualité du système d'enregistrement que dépend la précision amoncée pour la balance soit 10^{-7} gr.

Nous disposons, pour enregistrer les variations de poids subies par l'échantillon, d'un pont de mesure et d'enregistrement PHILIPS PR 2210 A/21, attaqué directement sur la gamme 1 mV, par la tension de sortie délivrée par le filtre passe-bas du bloc de contrôle de la balance.

Cet appareil est un compensateur électronique enregistreur à indication directe. A l'aide d'un amplificateur


ETALONNAGE DU
THERMOCOUPLE
f.e.m. du couple (m.V.)
/température
tension de sortie du
transducteur (V.) / température
mV
35
30
25
20
15
10
5
15
12,5
10
7,5
5
2,5
250
500
750
1000
1250
1500
1750
2000
2250°C

et d'un servomécanisme, ce pont de mesure automatique permet de mesurer avec une très grande précision des températures ou des tensions continues en m V et de les enregistrer.

Grâce à la méthode de compensation, il est prélevé très peu d'énergie sur l'appareil commandant l'enregistreur (thermocouple ou bloc de contrôle de la balance) ce qui permet d'éviter les erreurs provoquées par la chute de tension dans les fils de connexion.

Autre avantage : un système de règlage constitué par un potentiomètre, un amplificateur et un relais, peut commander par voie électronique, un organe de régulation quelconque, de manière à ce que l'écart entre la valeur préréglée et la valeur mesurée soit réduit au maximum.

Quelques caractéristiques techniques de l'enregistreur :

Précision du pont de mesure	: 0,5 %
Reproductibilité	: 0,1 %
Sensibilité sur échelle 1 mV	: 5 μV
Longueur de l'échelle	: 250 mm
nombre de divisions de cette échelle	100
temps de réponse	: 1 seconde environ.

Le bloc de contrôle permettant d'afficher jusqu'à 0,02 mg pour toute l'échelle de l'enregistreur, soit 100 divisions, et la sensibilité de ce dernier sur la gamme 1 mV étant de 5 μV, ce qui correspond à une déviation d'une demi-division, il est donc possible d'apprécier aisément une variation de poids de($\frac{0,02}{200}$) mg soit 0,1 μg.

6) Entrée de gaz dans l'enceinte.

Lorsqu'on parle d'oxydation, cela suppose qu'à un certain moment, l'échantillon ayant été jusque là chauffé dans un vide aussi parfait que possible, une rentrée d'oxygène se produise.

L'oxydation étant généralement très lente, il est nécessaire que pendant tout le temps que se poursuit l'oxydation, la pression d'oxygène à l'intérieur de l'enceinte soit maintenue rigoureusement constante, puisque nous avons choisi pour nos expériences de considérer la pression de gaz comme paramètre fixe.

Il nous a donc fallu nous pencher sur ces 2 problèmes qui étaient :

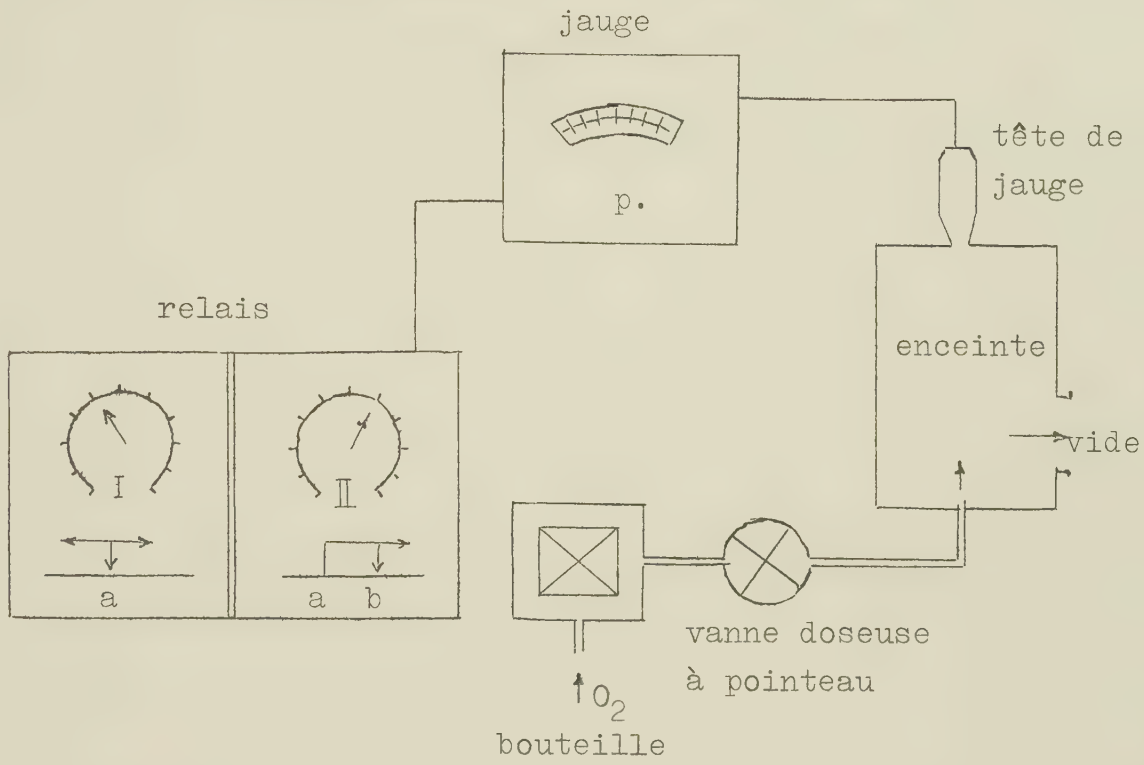
- la rentrée de gaz (oxygène) et le contrôle du débit.

- la régulation de la pression de ce gaz dans l'enceinte.

Voici comment primitivement, nous avions résolu cette double énigme. Pour la rentrée d'oxygène, nous avons disposé dans l'ordre : une bouteille d'oxygène surmontée d'un manomètre-détendeur, un raccord souple, une vanne doseuse à pointeau et l'enceinte.

Pour la régulation de la pression d'oxygène, nous avions imaginé un dispositif (voir schéma page suivante).

L'organe essentiel était un relais programmateur commandé directement par le coffret d'alimentation de la jauge (Pirani ou ionisation suivant la valeur de la pression que



Dispositif de régulation de pression.

l'on voulait réguler) et commandant lui-même l'ouverture ou la fermeture d'une vanne électro-magnétique placée en amont de la vanne doseuse à pointeau.

Ce relais possèdait deux potentiométres : le premier permettait de fixer la valeur de la pression de déclanchement la plus basse, et le second la valeur de la pression de déclanchement la plus haute.

La plage des pressions délimitée par ces 2 valeurs extrêmes se trouvait à cheval sur une valeur moyenne autour de laquelle nous avions choisi de réguler.

Nous affichons à l'aide du premier potentiomètre la valeur 3.10^{-2} Torr, par exemple, et à l'aide du second, 5.10^{-2} Torr.

Si par exemple, pour une cause inconnue, la pression d'oxygène dans l'enceinte vient à augmenter et dépasser 5.10^{-2} Torr, la jauge l'enregistre immédiatement, communique son relevé au relais, lequel commande à la vanne électro-magnétique de se fermer. L'oxygène n'arrive plus dans l'enceinte. La pression redescend. C'est l'inverse qui se produit lorsque la pression d'oxygène dans l'enceinte diminue.

Ce dispositif de régulation, une fois mis en place fonctionnait admirablement bien. Hélas, nous n'avions pas prévu que la vanne électro-magnétique en s'ouvrant ou en se fermant produisait de violentes secousses qui se répercutaient sur tout l'appareillage, et notamment sur la balance, ce qui était fâcheux.

Nous avons essayé d'éloigner la vanne électro-magnétique et de la raccorder à l'appareillage par des tuyaux à vide en caoutchouc, mais sans plus de résultat. La vibration ne se transmettait peut-être plus par l'intermédiaire des conduits métalliques (bien qu'elle subsistât quelque peu), mais nous avions nettement l'impression que c'était toute la colonne de gaz dans l'enceinte qui vibrait sous l'effet d'une véritable onde de choc.

Ce dispositif de régulation fut donc abandonné, et il ne subsiste plus à l'heure actuelle que l'ensemble : bouteille, manomètre-détendeur et vanne doseuse, qui s'est d'ailleurs révélé assez satisfaisant. Il est assez aisé de maintenir

une pression d'oxygène constante en s'arrangeant pour que le débit de la fuite d'oxygène soit compensé par le débit d'aspiration des pompes.

Remarque : Nous faisons toujours en sorte pour qu'il règne à l'intérieur du tuyau à vide placé entre la bouteille d'oxygène et la vanne doseuse, une légère surpression (1,1 Kg). Cela interdit toute pénétration d'air par les voies de fuites toujours présentes et par les porosités du caoutchouc.

-=-=-=-=-=-=-=-

III - Difficultés rencontrées.

1) Fil de suspension. Ce fut, et cela reste toujours pour nous, un très délicat problème, de trouver, pour suspendre l'échantillon métallique au fléau de la balance, un fil possédant les propriétés physiques et chimiques requises pour le genre d'expériences que nous projettions de faire.

a) entre le fléau de la balance et la zone de chauffe dans laquelle doit se trouver l'échantillon, il y a 43 centimètres : d'où la nécessité d'utiliser, un fil de suspension long.

b) La portée maximum de la balance sur la boucle A utilisée est de 1 gr. Mais pour pouvoir profiter au mieux de la sensibilité maximum de la balance, nous nous sommes imposé pour poids maximum de l'ensemble échantillon-fil de suspension, la valeur 200 mg. L'échantillon pesant en moyenne 50 mg, le poids du fil de suspension ne devra pas excèder 150 mg : d'où la nécessité de trouver un fil léger.

Une première contradiction apparaît : le fil doit être à la fois long et lèger : il va falloir le choisir le plus fin possible. D'où fragilité avec toutes les difficultés d'ordre technique que cela entraîne.

c) les montées en températures, à l'intérieur du four, vont se faire jusqu'à 2200° C : le matériau dont est fait le fil de suspension doit possèder un point de fusion pâteuse situé au delà de 2 000° C.

d) Les expériences réalisées sont des oxydations. Or si nous voulions enregistrer les variations de poids subies par l'échantillon uniquement, il nous fallait trouver un fil de suspension ne s'oxydant pas.

Nous avons tout de suite été tentés de prendre des fils de même nature que les échantillon étudiés (Miobium et Mobybdène) : avec eux les troix premiers critères étaient respectés, mais dans ce cas, nous aurions été obligés de faire pour chaque expérience des corrections d'absorption, ce qui, fatalement, aurait introduit des erreurs non mesurables. Cette solution fut abandonnée.

Finalement, pour toutes les oxydations effectuées à une température inférieure à 1200 ° C, les fils de suspension utilisés furent des fils de silice qui nous ont donné entière satisfaction. Ces fils avaient tous un diamètre de 200 microns (2/10 mm). Dans ce diamètre, un fil de 43 cm, crocheté aux 2 extrémités par nos soins, pèse environ 40 mg. Mais ces fils sont extrêmement fragiles ce qui rend leur manipulation très malaisée. Une expérience fut tentée : un fil de ce genre fut accroché seul au fléau de la balance et chauffé jusqu'à 1200° C. La pression d'oxygène dans le four monta jusqu'à 10^{-1} Torr. Le poids du fil ne varia pas, ce qui élimine toute influence de l'oxygène sur la silice, mais vers 1250° C celle-ci devint pâteuse.

Pour les expériences se situant au delà de 1200°C, nous nous sommes mis en relation avec la Société Desmarquest

à Paris qui a réalisé pour nous et ce, pour la première fois, des fils de Niobium, Molybdène et Tungstène recouverts d'Alumine réfractaire à l'aide de leurs chalumeaux à plasmas. Nous verrons dans la dernière partie de cet ouvrage, ce que nous pouvons en espèrer.

-=-=-=-=-=-=-=-

2) Suppression de la chaleur de rayonnement dégagée par le four.

Nous n'avons jamais su avec précision qu'elle pouvait être la température au niveau de la balance, à la verticale du four lorsque celui-ci effectuait des montées en température jusqu'à 2 200° C et maintenait cette température durant 2 ou 3 heures. Il nous aurait fallu pour cela, placer un thermocouple à cet endroit.

Nous avons pu néanmoins nous rendre compte qu'à 2 200° C et au bout de 10 minutes, il était impossible de maintenir la main sur le caisson, ceci à la verticale du four. Il n'est pas exagéré, je crois, de dire qu'après une demi-heure de fonctionnement à cette température maximum, la température du fléau de la balance devait se situer entre 80 et 100°C

Or, pour le bon fonctionnement de cette balance, la température du fléau ne doit jamais atteindre 100°C (donnée du constructeur). Après cette constatation, le problème de la suppression de cette chaleur de rayonnement se posa avec urgence.

Voici comment nous avons tenté de solutionner ce

problème : nous avons fait usiner par le CETEHOR, un manchon de laiton à l'intérieur duquel viennent s'emboiter 2 diaphragmes demi-circulaires en laiton que l'on place en opposition, ceci, pour arrêter le rayonnement (voir schéma ci-dessous , et photographies du dispositif en fin de chapître). Ces 2 diaphragmes sont montés sur bagues élastiques de 10 mm de haut chargées d'établir le meilleur contact possible avec la paroi intérieure du manchon refroidie par une circulation d'eau ; ceci pour éliminer la chaleur rayonnée captée par les diaphragmes. Au centre de chacun des diaphragmes est ménagé une petite encoche demi-circulaire afin de permettre le libre passage du fil de suspension.

Ce dispositif s'est révélé très satisfaisant ; nous n'avons depuis, jamais eu aucun ennui relatif à cette question de chaleur rayonnée.

Un inconvénient de ce dispositif : la vitesse de pompage est réduite à son niveau. Le vide limite dans le four met plus longtemps à s'établir.

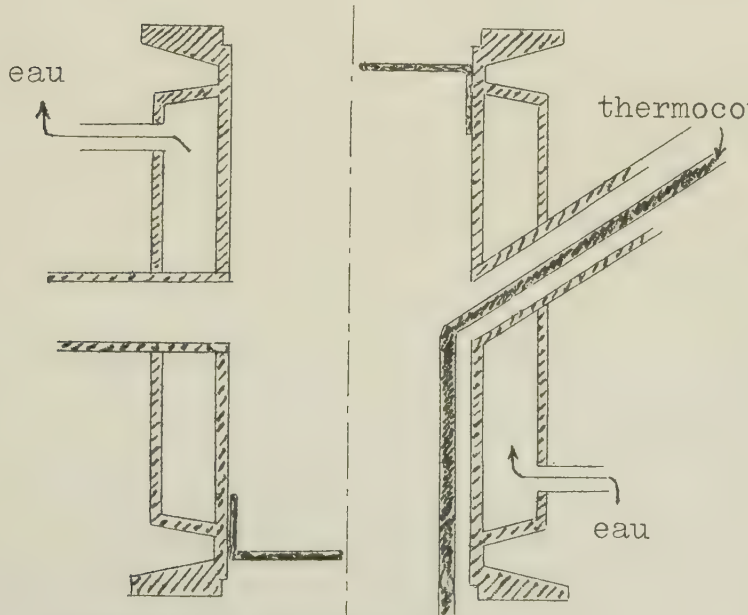


Schéma du manchon (éch. 1)

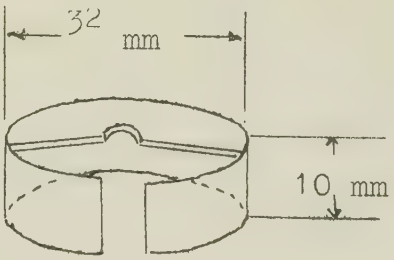


Schéma d'un diaphragme (éch. 1)

3) VIDE : A propos du vide limite obtenu dans notre enceinte ($\neq 10^{-5}$ Torr alors que la pompe à diffusion choisie est donnée par une pression limite de 10^{-7} Torr), il est je crois nécessaire de faire ici quelques calculs de conductances et de débits qui résumeront clairement les ennuis que nous éprouvons à ce sujet.

Calculs de vide : conductances, vitesses de pompage, choix des pompes (DELAFOSSE et MONGODIN 12)

Débit en volume : volume de gaz traversant une section par unité de temps, ce volume étant mesuré à la pression qui règne au niveau de la section.

Flux gazeux (Q) débit en volume ramené à une pression de référence. A un circuit à vide, on fait correspondre un circuit électrique. A la pression, on fait correspondre le potentiel. Au flux gazeux, on fait correspondre l'intensité.

Notion d'impédance (Z): grandeur qui caractérise le "freinage" des gaz dans une canalisation. On pose arbitrairement que l'impédance (ou résistance) est le quotient :

$$Z = \frac{P_1 - P_2}{Q} = \frac{\text{chute de pression (d.d.p)}}{\text{flux gazeux (intensité)}}$$

Notion de Conductance (C) : c'est l'inverse d'une impédance

$$C = \frac{1}{Z} = \frac{Q}{P_1 - P_2}$$

Vitesse de pompage (S) : La vitesse de pompage d'une pompe dont l'orifice d'aspiration est à la pression P est le volume de gaz aspiré par unité de temps et mesuré à la pression P.

$$S = \frac{Q}{P}$$

Vitesse de pompage d'un couplage pompe-canalisation : telle que:

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{Sp} + Z = \frac{1}{Sp} + \frac{1}{C}$$

Sp = vitesse de la pompe à la pression Pp

s = vitesse au niveau de l'enceinte qui est à la pression P.

Z = impédance de la canalisation située entre la pompe et l'enceinte.

Conductance de canalisations en série :

$$\frac{1}{C \text{ série}} = \sum_i \frac{1}{C_i}$$

Conductance de canalisations en parallèle :

$$C_{\text{parallèle}} = \sum_i C_i$$

Conductance d'un orifice de surface A, à basse pression (régime moléculaire)	$C_A = 11,6 \cdot A$
Correction pour le cas où l'orifice ne peut être considéré comme très petit par rapport à l'enceinte amont de surface A_o.	$C = C_A \frac{A_o}{A_o - A}$
Conductance d'un tube à section circulaire constante (diamètre D) et de longueur L en régime moléculaire.	$C = 12,1 \cdot \frac{D^3}{L}$
Conductance d'une canalisation coudée à section circulaire constante (diam. D) et de long. L (en régime moléculaire).	équivalente à la conductance d'un tube de même diamètre mais de longueur égale à L+D $C = 12,1 \frac{D^3}{L + D}$

Appliquons ces résultats pour calculer la conductance totale de l'ensemble constitué par le coude, le caisson, la sortie du caisson côté four, le raccord caisson-four et les 2 diaphragmes demi-circulaires (voir planche en fin de chapitre).

Conductance coude :

$$C_{coude} = 12,1 \ \frac{D^3}{L + D} = 12,1 \cdot \frac{11^3}{19 + 11}$$

$$C_{coude} \neq 540 \text{ l/sec.}$$

Conductance caisson :

$$C_{caisson} = 12,1 \ \frac{D^3}{L} = 12,1 \cdot \frac{11^3}{25}$$

$$C_{caisson} \# 640 \text{ l/sec.}$$

Conductance de la sortie du caisson côté four : équivaut à une une réduction 110/32

$$C_s = 11,6 \ A \cdot \frac{A_o}{A_o - A} = 11,6 \quad (1,6)^2 \cdot \frac{(5,5)^2}{(5,5)^2 - (1,6)^2}$$

$$C_s \# 100 \text{ l/sec.}$$

Conductance du raccord caisson/four : (20 cm de conduite, diamètre : 3,2 cm)

$$C_r = 12,1 \cdot \frac{(3,2)^2}{20}$$

$$C_r \# 20 \text{ l/sec.}$$

Conductance diaphragmes :

$$C = 11,6 \cdot A \cdot \frac{A_o}{A_o - A}$$

(A_o : section de la conduite
(A : surface d'un diaphragme

Chaque diaphragme étant une demi-circonférence : $\frac{A}{A_o} = \frac{1}{2}$

$$C = 11,6 \cdot \frac{(1,6)^2}{2} \cdot 2$$

$C \# 93$ l/sec. pour chaque diaphragme

Pour l'ensemble constitué par les 2 diaphragmes en série :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} = \frac{1}{93} + \frac{1}{93}$$

$$C_d \# 46 \text{ l/sec.}$$

Conductance de l'ensemble :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{540} + \frac{1}{640} + \frac{1}{100} + \frac{1}{20} + \frac{1}{46}$$

$$C \# 11{,}5 \text{ l/sec.}$$

De plus, si l'on fait intervenir les 2 coudes pour têtes de jauges, et celui prévu pour la sortie du thermocouple, en parallèle sur le raccord caisson-four, il faut tabler finalement sur une conductance totale.

$$C = 11 \text{ l/sec.}$$

C'est-à-dire que, quelque soit la pompe à diffusion utilisée, il ne lui sera pas possible de pomper plus de 11 litres à la seconde.

L'enceinte qui nous intèresse, c'est le four. Nous considérerons sa capacité voisine de 1 litre.

D'autre part, en prenant un coefficient de sécurité - à cause des dégazages et des fuites- égal à 8 (nous nous plaçons ici dans le cas le plus défavorable), il faut qu'au niveau du four, la vitesse de pompage soit au moins égale à 8 litres par seconde.

Au niveau de la pompe (pour nous au-dessus de la vanne) :

$$\frac{1}{Sp} = \frac{1}{S} - \frac{1}{C} = \frac{1}{8} - \frac{1}{11} \# \frac{3}{88}$$

$$Sp \# 30 \text{ l/ sec.}$$

Si l'on prend notre pompe à diffusion Quick 100 (vitesse de pompage égale à 100 l/sec) :

* au-dessus du piège, la vitesse de pompage n'est plus que de 30 à 35 l/sec.

* au-dessus de la vanne la vitesse de pompage n'est plus que de 25 à 28 l/sec.

Or d'après nos calculs, il faudrait précisément à ce niveau, une vitesse d'aspiration de 30 litres/sec.

Nous voyons tout de suite que la pompe Quick 100 choisie est légèrement insuffisante. La pression minimum limite de 10^{-7} Torr donnée pour cette pompe ne peut pas être atteinte.

Mais il ne faut pas se leurer : une pompe à diffusion de plus fort débit ne ferait guère avancer les choses.

Voyons ce qui se passerait avec une pompe de 1500 l/sec.

Tout d'abord, avec la vanne et le piège dont nous disposons, il faudrait pour y adapter une telle pompe à diffusion, introduire dans le montage, juste au-dessus de la pompe, une pièce de réduction.

Sans nous attarder dans de longs calculs, que nous avons faits, mais que nous ne voulons pas reproduire, nous aurions :

* Vitesse de pompage au-dessus de la pompe : 1500 l/sec.
* " " " après la pièce de réduction : 435 l/sec.
* " " " " le piège : 160 l/sec.
* " " " " la vanne : 120 l/sec.

Ce qui nous donnerait, au niveau du four, après la traversée de l'ensemble ayant une conductance de 11 l/sec:

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{Sp} + \frac{1}{C} = \frac{1}{120} + \frac{1}{11} \neq \frac{12}{120}$$

$$\underline{S = 10 \text{ l/sec}}.$$

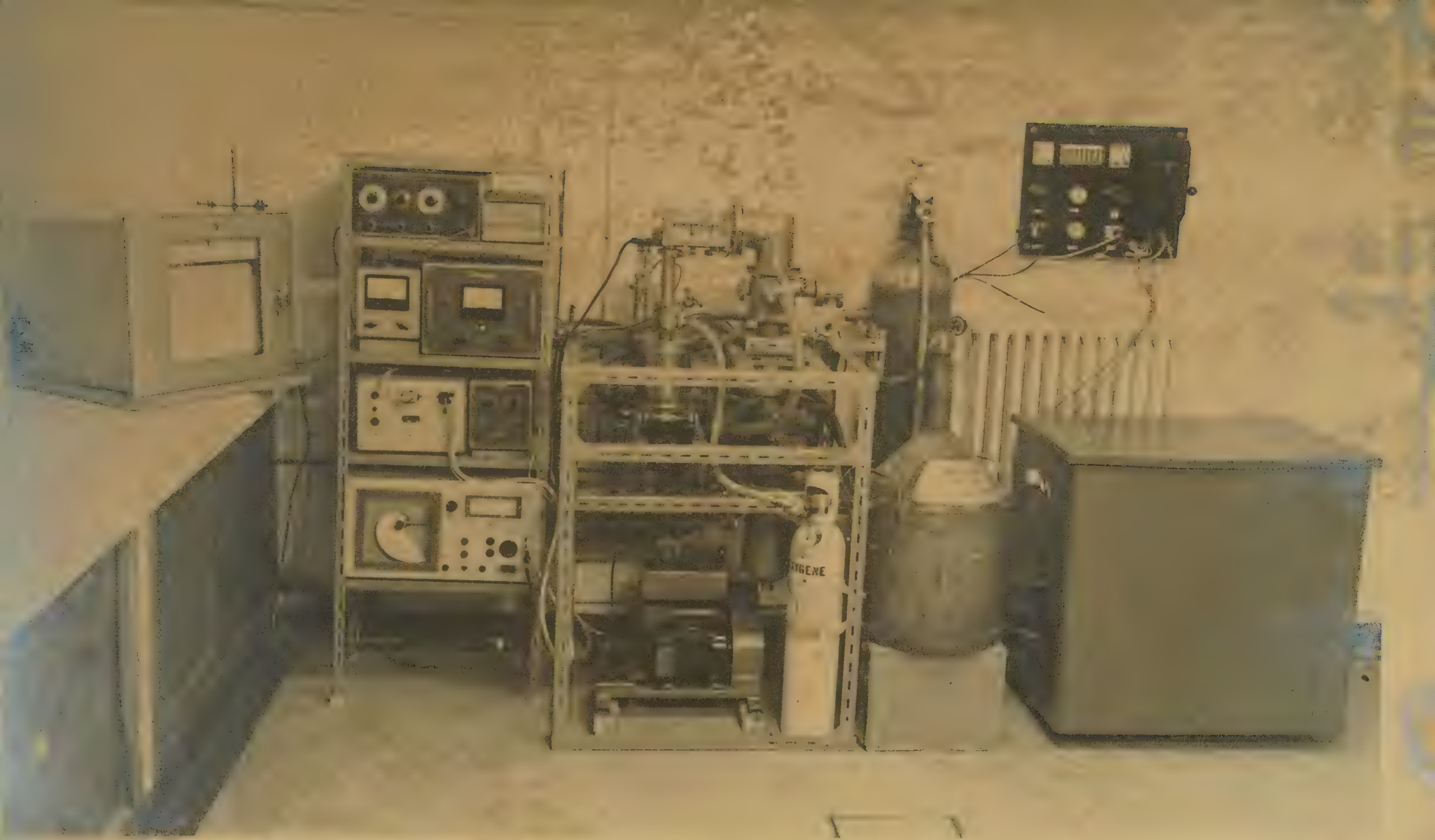
Le minimum requis au niveau du four est 8 l/sec. Avec cette pompe de 1500 litres, nous arrivons à la valeur demandée, mais bien juste. Le vide limite serait peut-être atteint mais au bout de combien de temps...?

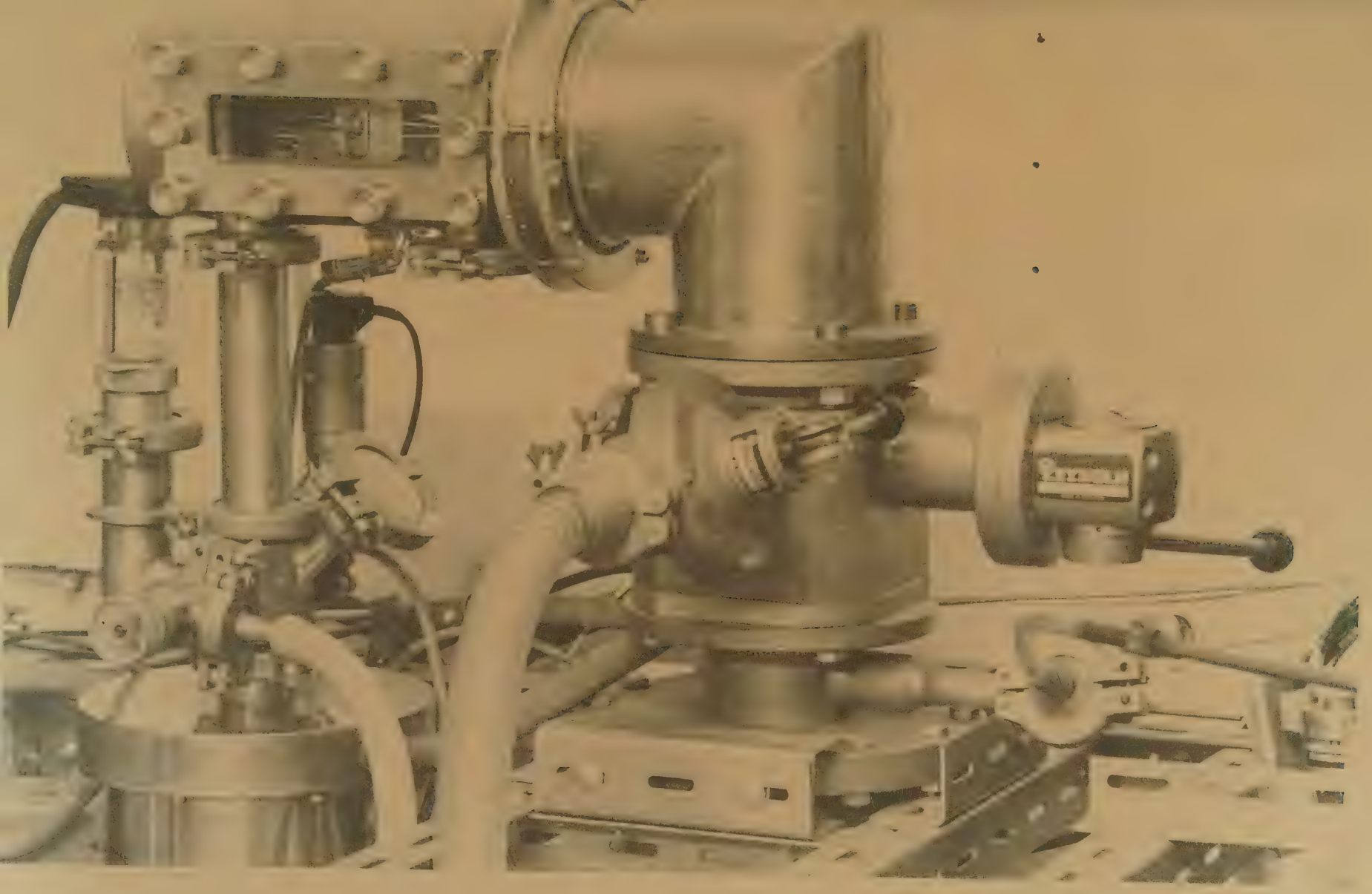
Il n'en reste pas moins que cette dernière solution serait préférable à celle existante.

-=-=-=-=-=-=-

Suivent maintenant quelques photographies de notre dispositif qui fourniront au lecteur un complément visuel à la lecture de ce qui précède.

-=-=-=-=-=-=-=-





ELECTROBALANCE

- Deuxième Partie -

E T U D E T H E O R I Q U E D E

L'ADSORPTION D'OXYGENE PAR LES METAUX

- ETUDE THEORIQUE DE L'ADSORPTION -

Cinétique d'oxydation (13)

Processus par lequel les atomes et les molécules d'un matériau (l'oxygène, en ce qui nous concerne), viennent se fixer à la surface d'un autre matériau (métal).

Etudier la cinétique d'oxydation d'un métal, c'est suivre de façon continue, jusqu'à l'état final, ce processus de fixation d'oxygène à la surface du métal et d'édification du film d'oxyde.

Cette étude a fait l'objet de nombreuses recherches; en effet, dans tous les cas où l'adsorption est réalisée d'une manière irréversible, et ces cas sont de beaucoup les plus fréquents, l'étude de l'état stable offre peu d'intérêt puisque cet état est en général indépendant des conditions dans lesquelles ont été faites les expériences, et c'est vers la cinétique que l'on se tourne.

Dans la plupart des cas, la cinétique de fixation de l'oxygène à la surface d'un métal exposé à une atmosphère d'oxygène moléculaire résulte de la compétition de trois processus distincts:

1 - Edification du film d'oxygène dissocié (atomes) sur la surface vierge (adsorption chimique rarement réversible).

Les atomes adsorbés sont maintenus à la surface par des forces de valence de même nature que celles qui lient les atomes en molécules. Les chaleurs d'adsorption dégagées sont du même

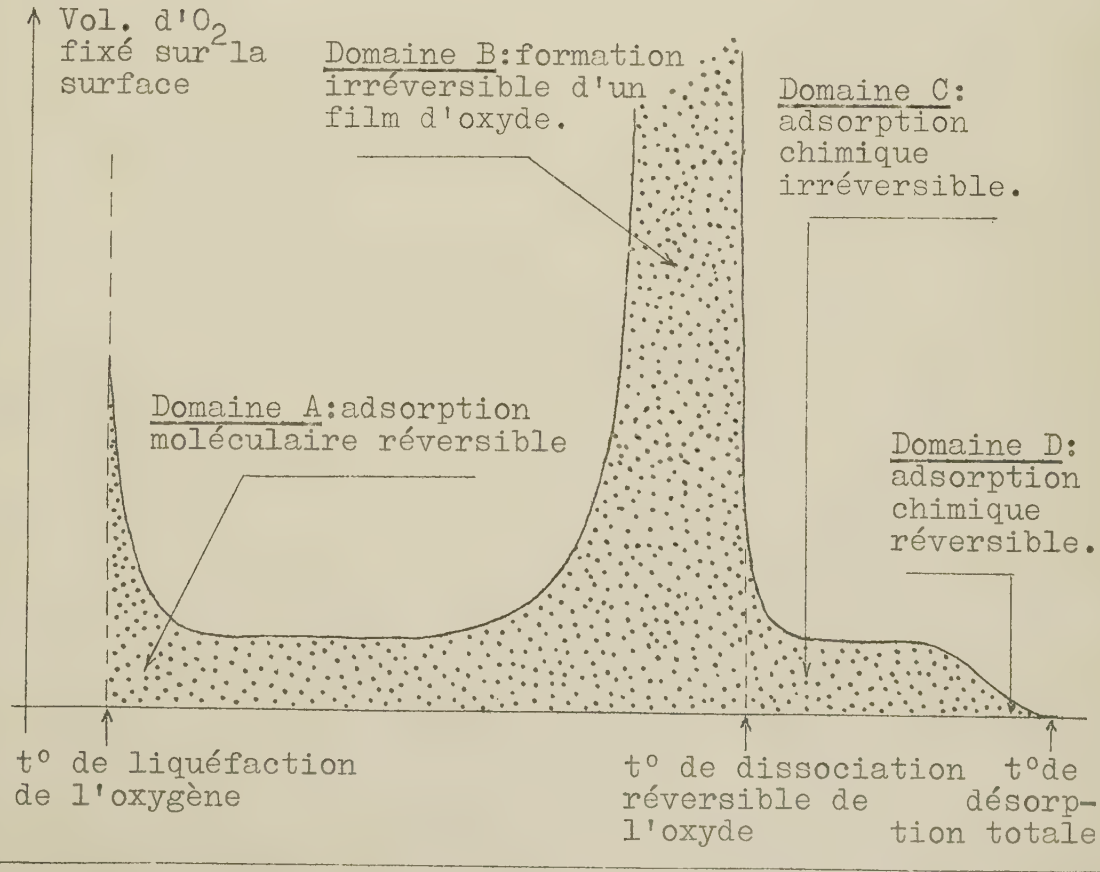
ordre que celles libérées dans les réactions chimiques (10 à 100 Kcal/mole).

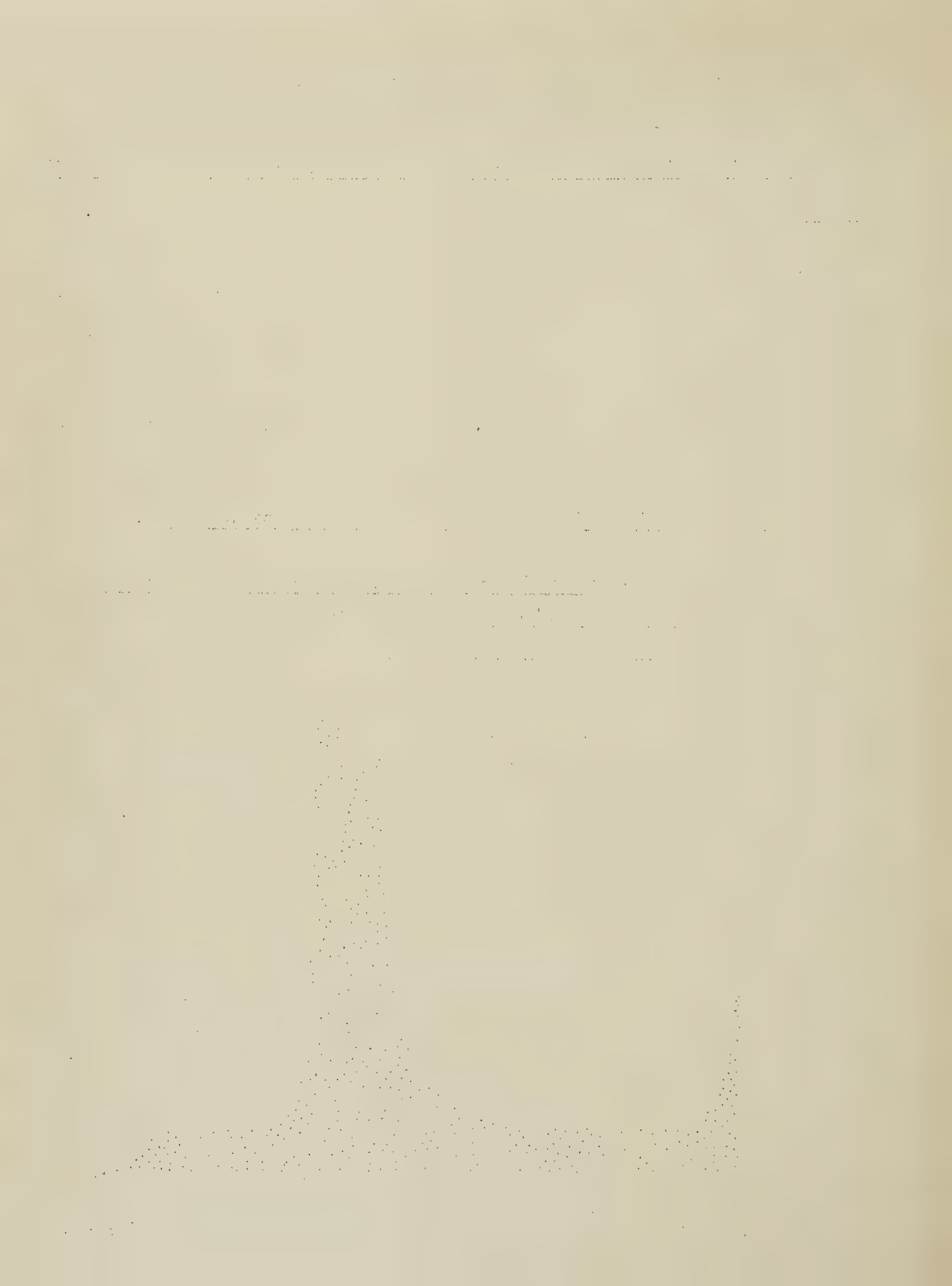
2 - Fixation d'oxygène moléculaire sur la surface externe du film précédent (adsorption physique assez couramment réversible).

Les molécules sont maintenues à la surface par des forces de Van der Waals; ces forces sont beaucoup moins importantes que les précédentes et la chaleur dégagée est généralement la même que la chaleur de liquéfaction du gaz (quelques centaines de calories/mole) et la réactivité de la substance adsorbée n'est pas altérée d'une manière marquante.

3 - Croissance d'un film d'oxyde (réaction d'oxydation).

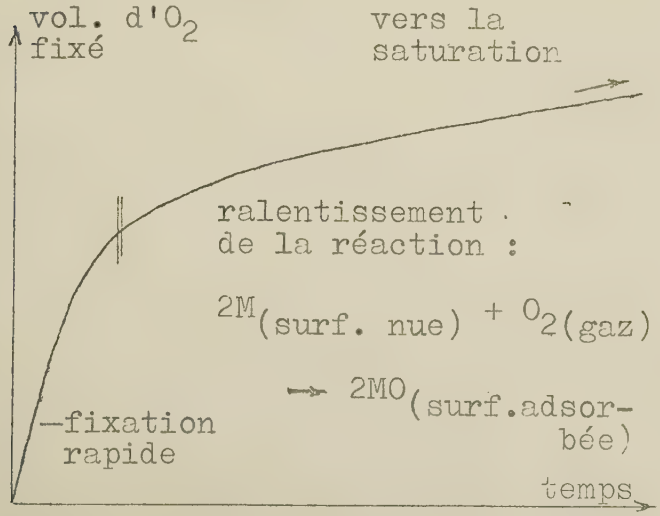
- Compétition entre les différents modes de fixation de l'oxygène à la surface d'un métal en fonction de la température-





Aux très basses températures (domaine A, voir schéma page précédente), coexistent le premier et le second de ces processus. Aux températures moyennes (domaine B) l'adsorption moléculaire caractérisée par une faible énergie de liaison fait place au troisième; aux températures supérieures, ce troisième processus tend à s'effacer à son tour par suite de la dissociation de l'oxyde et l'adsorption chimique subsiste seule jusqu'à des températures qui peuvent être très élevées (domaines C et D).

Il y a lieu de préciser en particulier, que tout processus, à la faveur duquel se trouve fixée une quantité d'oxygène supérieure à celle qui suffirait à recouvrir la surface par une couche d'atomes d'oxygène jointifs, doit être considéré comme relevant de l'oxydation proprement dite. Exception doit être faite pour les cas où l'on se trouve dans des conditions favorables à l'adsorption moléculaire, c'est-à-dire aux très basses températures. Si l'on s'astreint donc à ne prendre en considération, que les expériences au cours desquelles ont été mises en jeu des quantités d'oxygène inférieures ou égales à celle qui serait nécessaire en principe pour recouvrir la totalité de la surface du solide, le problème qui se pose est le suivant:



la plupart des expériences montrent que le recouvrement de la surface s'opère en deux temps: une fixation rapide, parfois quasi-instantanée, suivie d'une saturation progressive dont la vitesse est plus facilement mesurable.

Peut-on faire correspondre à cette distinction une dualité de mécanisme, et si cela est, de quelle nature est cette dualité? On s'accorde à l'heure actuelle pour admettre que la cinétique d'édification de la première couche d'adsorption se rapporte dès l'origine et dans sa majeure partie, au processus de fixation d'atomes d'oxygène mettant en jeu une énergie de liaison importante, et ceci quelle que soit la température.

Le ralentissement de la fixation d'oxygène aux taux de recouvrement élevés trouverait son explication dans les deux causes suivantes :

1) Nécessité de réorganisér la distribution des atomes d'oxygène déjà fixés sur la surface, de façon à assurer l'occupation totale des sites d'adsorption en profitant au maximum des impacts des molécules d'oxygène. La période ralentie serait liée dans ce cas à la mobilité des atomes d'oxygène dans le complexe d'adsorption.

2) Diminution importante de l'énergie de liaison métal-oxygène, lorsqu'on dépasse une certaine valeur du taux de recouvrement. Il ne faut pas sous-estimer non plus, l'influence de causes perturbatrices telles que :

- les pénétrations lentes d'oxygène par diffusion à travers les canaux et les porosités du métal.

- la légère solubilité de l'oxygène dans la masse du métal permettant une lente pénétration d'oxygène dans celui-ci.

- enfin, l'influence des impuretés du métal qui suffirait semble-t-il à elle seule, à expliquer les différences parfois considérables, qui existent entre les courbes cinétiques faites

dans des conditions apparemment identiques, sur des métaux de même nature, mais d'origines différentes.

Constitution du film d'oxygène adsorbé -

Le film d'adsorption a cette particularité de ne pouvoir subsister isolément, et de se trouver associé nécessairement à son support métallique. Ce film inclut, non seulement les atomes de l'adsorbat (oxygène), mais encore les atomes superficiels du métal qui contractent liaison avec l'adsorbat et se trouve de ce fait dans un état entièrement différent de celui des atomes du métal sous-jacent. Le film peut donc être assimilé à un feuillet dont la face externe est constituée par les atomes d'oxygène, et la face interne par les atomes superficiels du métal.

La constitution du film d'adsorption peut s'envisager en se plaçant à différents points de vue :
topographie, mobilité, hétérogénéité, nature de la liaison.

1) Topographie : Dans le cas le plus général de l'adsorption d'oxygène sous forme d'atomes, le choix des sites d'adsorption est déterminé par la disposition des atomes du métal à la surface et dépend par conséquent de l'orientation cristallographique de celle-ci.

Pour chaque type de surface cristalline, il est possible d'envisager une configuration probable qui tienne compte à la fois des exigences de nature géométrique et du nombre de liaisons principales que le métal peut contracter avec l'oxygène.

La stabilité relative des diverses positions cristallographiques de l'adsorbat à la surface de l'adsorbant, a été

discutée par différents auteurs, parmi lesquels nous pouvons citer HONIG J.M. (14), STRANSKI I.N. (15), MIGNOLET J.C. (16), BENARD J. (17).

La différenciation des faces cristallines à l'égard de la chimisorption de l'oxygène conditionne en premier chef la constitution du film d'adsorption, et secondairement, sa cinétique de formation.

Cette différenciation semble influer également sur la liaison adsorbat-adsorbant. Aux différentes faces cristallines correspondent en effet, différentes valeurs de la chaleur d'adsorption: il en résulte, pour une température et une pression données, des taux de recouvrement différents sur chacune des faces(STRANSKI15).

2) Mobilité : La mobilité des atomes d'oxygène à la surface des métaux constitue un élément important de la connaissance du film d'adsorption.

Par mobilité, on désigne le phénomène de diffusion superficielle des atomes d'oxygène à la surface du métal .

Le coefficient de diffusion superficiel varie en fonction de la température, suivant une loi exponentielle de la forme :

$$D = D_o \, e^{-E/RT}$$

E étant l'énergie d'activation de diffusion des atomes d'oxygène à la surface du métal. Cette énergie ne s'identifie pas à l'énergie de liaison chimisorptive, mais lui est reliée.

On voit donc que la mobilité des atomes d'oxygène adsorbés sera d'autant plus grande que l'énergie de la liaison chimisorptive est plus faible et que la température est plus élevée.

3) Hétérogénéité .

a) hétérogénéités étrangères au métal: les impuretés.

Très importantes lorsque se sont des éléments doués d'une affinité pour l'oxygène, supérieure à celle du métal (ceci est surtout à craindre aux températures élevées, les impuretés venant s'accumuler à la surface).

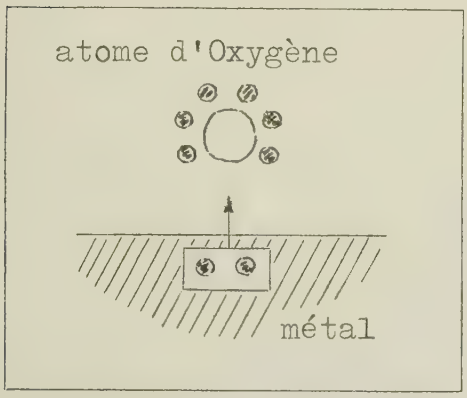
b) accidents microgéométriques et division du métal.

Un métal finement divisé, possède des sites dont la réactivité adsorptive est assez différente du fait de la morphologie tourmentée à l'extrême, des cristallites qui le constituent.

Il est nécessaire ici, d'introduire un coefficient de rugosité indispensable pour connaître le taux de recouvrement de la surface. Mais pour toute surface, fut-elle aussi plane que possible, il existe une décroissance de l'affinité en fonction du taux de recouvrement.

4) Nature de la liaison .

La liaison qui unit l'oxygène aux atomes superficiels du métal est fondamentalement ionique, du fait de la grande affinité électronique de l'oxygène comparée à celle du métal.



La face externe du film d'adsorption est donc chargée négativement(l'oxygène a gagné deux électrons) tandis que la face interne est chargée positivement (le métal a perdu deux charges négatives).

Mais bien qu'étant de nature ionique, la liaison de l'oxygène adsorbé à son support,est cependant différente de celle qui unit

l'oxygène au métal dans un oxyde supposé de même composition stoechiométrique.

Transition du film d'oxygène chimisorbé au film d'oxyde-

a) Eventualité où le processus d'adsorption des atomes d'oxygène est seul à intervenir.(Par suite, par exemple, de l'instabilité thermodynamique de l'oxyde).

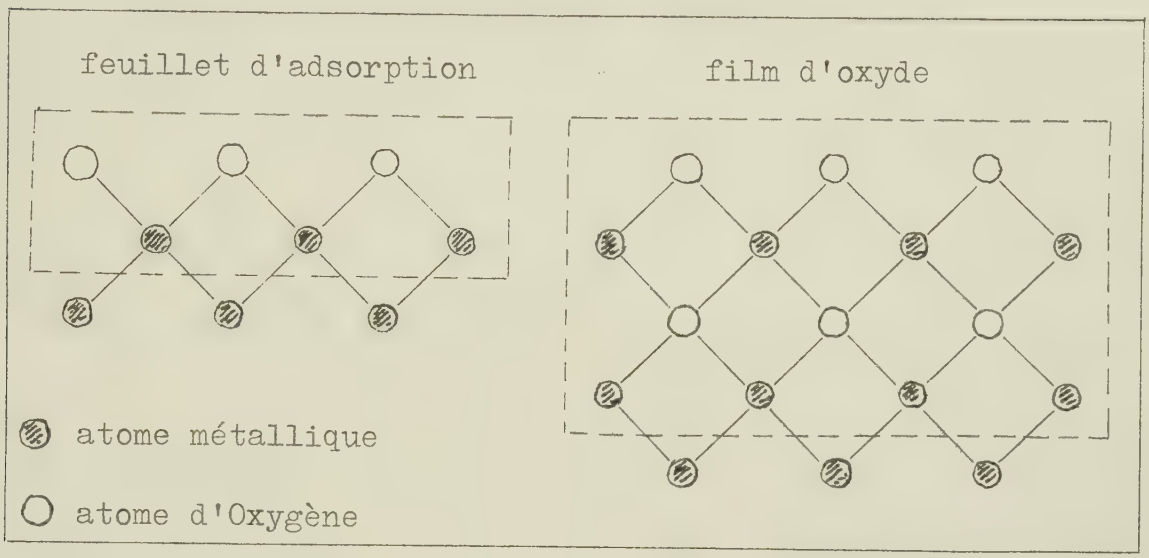
Dans ce cas, aucun atome métallique situé à un niveau inférieur à celui de la surface d'origine, n'échange de liaison directe avec un atome d'oxygène : la formation du film d'adsorption n'exige le déplacement d'aucun atome de métal.

Le feuillet d'adsorption peut être assimilé à une véritable phase, douée d'une structure bidimensionnelle, entièrement différente de celle de l'oxyde.

b) Eventualité où le métal est placé dans des conditions telles que l'oxyde soit stable, mais que la vitesse de réaction d'oxydation soit faible.

On peut supposer que le métal se recouvre d'une manière presque instantanée du film d'adsorption précédent, mais que cet état fait place très rapidement à un film d'oxyde qui à l'origine a une épaisseur n'excédant pas celle d'une maille cristalline. Cette apparition du film résulte certainement d'une réorganisation des atomes du métal et de l'oxygène au voisinage de la surface, de manière à réaliser une répartition spaciale de ces deux catégories d'atomes, très proche de celle qui se trouve réalisée dans l'oxyde.

Cette réorganisation suppose une migration à courte distance des atomes métalliques superficiels et des atomes d'oxygène avec mise en jeu d'une énergie d'activation importante.



On peut donc admettre que la formation de la couche chimisorbée (feuillet d'adsorption) résulte d'un processus quasi-instantané, non activé et que c'est la formation du film d'oxyde à partir de cette couche et son développement ultérieur qui met en jeu un processus d'activation.

FORMATION DES FILMS MINCES

Certains auteurs, et notamment : CABRERA et MOTT (18), HAUFFE (19), CABRERA (20), ont tenté d'interprèter, à l'aide d'une même théorie, la plupart des lois observées dans le cas des films minces. Leur théorie est une extension de celle de Ch. WAGNER (21) sur la croissance des films épais d'oxyde sur les métaux ; nous allons ici exposer brièvement les théories respectives de ces auteurs.

Théorie de MOTT et CABRERA : Films minces

Dans sa théorie générale sur l'oxydation, Ch. WAGNER considère que le transport de matière à travers la couche d'oxyde doit s'effectuer sous forme d'ions et d'électrons, sous l'influence :

- d'un gradient de concentration $d\hat{u}$ à une variation de composition de l'oxyde,

- d'un gradient de potentiel électrique $d\hat{u}$ à des différences de concentration de charges.

En ce qui concerne l'édification des films minces d'oxydes, seuls les électrons du métal traversent la couche d'oxyde encore assez mince et réagissent à l'interface externe du film avec l'oxygène. Il s'établit très vite une couche d'oxygène chimisorbé, en même temps qu'un champ électrique important à travers l'oxyde. Ce champ favorise les migrations des ions positifs du métal vers l'interface oxyde-gaz. Contrairement à ce qui se passe au cours de la formation d'un film épais d'oxyde où le gradient de concentration joue le rôle principal, c'est le gradient du potentiel, c'est-à-dire, le champ

électrique, qui est essentiel pour la diffusion : diffusion d'ailleurs grandement facilitée par les imperfections du réseau de l'oxyde qui peuvent provenir :

- soit d'un excès d'ions métalliques dans l'oxyde, donc d'électrons en position intersticielle et dans ce cas, la conductivité a lieu par ces électrons en excès (réseau semi-conducteur n).

- soit d'un manque de cations à certains noeuds du réseau compensé par une perte d'électrons ; d'où la présence de "trous positifs" dont les déplacements conditionnent la conductivité (réseau semi-conducteur p).

L'étape régulatrice conditionnant la croissance de la couche d'oxyde sera la diffusion des cations et des électrons pour un semi-conducteur de type n et la migration de lacunes cationiques et de trous positifs pour un semi-conducteur de type p.

Lois cinétiques de formation des films minces :

- loi linéaire : $x = K_1 t$
- loi parabolique : $x^2 = K_2 t$
- loi cubique : $x^3 = K_3 t$
- loi logarithmique inverse : $\frac{K_5}{x} = A - \log t$
- loi logarithmique directe : $x = K_4 \log (Bt + 1)$ (parfois mais rarement)

x représente ici l'accroissement de poids par unité de surface (mais x pourrait désigner aussi bien l'épaisseur ou une autre quantité dépendant de la consommation d'oxygène) : t est le temps. A, B, K_1, K_2, K_3, K_4, K_5, sont des constantes.

Les K_i dépendent plus ou moins de la température, dans certains cas de la pression et de toute façon de la nature du métal. Pour un métal donné et une pression fixe, chacune de ces constantes K_i peut être représentée en fonction de la température par une équation de la forme :

$$K_i = a \cdot e^{-W/RT}$$

C'est-à-dire l'équation d'Arrhénius dans laquelle a est une constante et W l'énergie d'activation de la réaction.

Essais d'interprétation :

Il faut faire dès maintenant une place à part quant à la croissance suivant une loi linéaire. On admet généralement que la loi linéaire, qui convient souvent aux couches très minces, résulte d'une réaction qui se produit toujours au cours du temps entre le métal lui-même et le gaz d'attaque. Ceci est le cas si des craquelures, des fissures se forment constamment dans l'oxyde à travers lesquelles le gaz accède directement à la surface du métal.

Mais nous pensons que la loi linéaire doit également pouvoir être observée à haute température et sous basse pression, la réaction chimique se produisant alors à la surface externe de l'oxyde avec une vitesse constante inférieure à celle d'apport des ions du métal à cet interface. Nous n'insisterons pas davantage sur ce problème de la loi linéaire.

Voyons maintenant ce qui se passe lors de la croissance d'un film mince d'oxyde constitué par un semi-conducteur n.

En un temps très court, des électrons traversent le film d'oxyde, laissant derrière eux des ions métalliques ; ces

électrons viennent transformer l'oxygène adsorbé en ions O^{2-}. Il s'établit un potentiel V qu'on supposera constant et le champ F ainsi créé est $\frac{V}{X}$ (X épaisseur variable de la couche d'oxyde). Sous l'action de ce champ, les ions métalliques vont "monter" dans l'oxyde en occupant les positions intersticielles. Lorsque l'équilibre entre le métal et l'oxyde est réalisé, il y a un nombre n_i d'ions en position intersticielle par unité de volume dans l'oxyde.

n_i est de la forme : $n_i = n_o \exp(-W_i/kT)$

(n_o : nombre de positions intersticielles par unité de volume.

(W_i : énergie nécessaire pour amener un ion métallique dans une position intersticielle.

Si v_i est leur mobilité, le nombre d'ions qui traverse l'unité de surface pendant l'unité de temps est égal à :

$$n_i \, v_i \, F = n_i \, v_i \, \frac{V}{X}$$

La vitesse de croissance est alors :

$$\frac{dX}{dt} = n_i \, v_i \, \frac{V}{X} \, \Omega$$

Ω représentant le volume d'oxyde par ion métallique.

En posant :

$n_i \, v_i \, \Omega \, V = A$, nous avons :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{A}{X}$$

qui par intégration donne la loi de croissance parabolique :

$$\boxed{X^2 = 2\,At}$$

D'après l'équation d'Einstein concernant la diffusion, si D_i est le coefficient de diffusion :

$$v_i = \frac{e}{kT} \cdot D_i = \frac{e}{kT} \cdot a^2 \cdot \nu_i \, e^{-(U_i \mp \frac{1}{2} q_i a F)/kT}$$

ν_i = fréquence de vibration d'un ion.

U_i = hauteur de la barrière de potentiel séparant 2 positions intersticielles voisines distantes de a.

q_i = charge d'un ion.

$\pm \frac{1}{2} q_i a F$ suivant que le passage d'un ion d'une position intersticielle à la suivante s'effectue dans le sens du champ ou en sens inverse.

Le coefficient A prend donc la forme :

$$A = Cte \; e^{-(W_i + U_i \mp \frac{1}{2} q_i a F)}$$

Considérons maintenant la croissance d'un film mince d'oxyde semi-conducteur p. n_i représente cette fois le nombre d'ions métalliques se trouvant dans des sites vacants et par unité de volume. n_i est de la forme :

$$n_i = N_o \cdot e^{-W_i/kT}$$

où N_o est le nombre de "trous positifs" par unité de volume et W_i l'énergie nécessaire pour amener un ion métallique dans un site vacant. N_o est relié au champ électrique par la formule de Coulomb :

$$N_o = \frac{\varepsilon F}{4\pi e} = \frac{\varepsilon V}{4\pi e} \cdot \frac{1}{X}$$

$\frac{dX}{dt}$ est dans ce cas proportionnelle à $\frac{1}{X^2}$ qui par intégration conduit à une loi d'oxydation cubique :

$$\boxed{X^3 = 3 \, At}$$

Le coefficient A a la même forme que précédemment.

FORMATION DES FILMS TRES MINCES

Ce cas est plus complexe. Il n'y a plus proportionalité de la vitesse de déplacement des ions au champ, mais dépendance exponentielle. Le mouvement des ions est prépondérant, dans une direction. Il n'y a pas dans ces conditions d'équilibre entre le métal et l'oxyde. Chaque ion qui s'échappe du métal est immédiatement entraîné à travers le film et le processus régulateur de la réaction est finalement l'extraction de ces ions. Le film d'oxyde croit jusqu'à une certaine épaisseur limite :

$$X_L = \frac{V\ a'\ q}{(W_i - 39\ k\ T)}$$

(a' = distance entre la dernière position d'un ion dans le métal, et le sommet de la première barrière de potentiel dans l'oxyde). La croissance s'arrête ensuite.

La loi de croissance est telle que :

$$\boxed{\frac{1}{X} = A - B \log t}$$

qui correspond à une équation logarithmique inverse.

De cette théorie de MOTT et CABRERA, dégagée de son formalisme mathématique, on peut tirer le schéma simplifié suivant qu'il est intèressant de confronter aux données expérimentales.

La première étape de la réaction est la chimisorption de l'oxygène, d'abord à la surface du métal, puis à l'interface oxyde-oxygène. La théorie suppose d'ailleurs qu'une ou plusieurs mailles du réseau de l'oxyde ont été déjà formées. Des électrons du métal passent ensuite à travers la couche d'oxyde par effet

tunnel ou thermoionique, pour venir remplir les niveaux électroniques libres de l'oxygène chimisorbé. Il s'établit alors un champ électrique à travers la couche d'oxyde. Pour les films très minces (épaisseur $< 10^{-6}$ Å) ce champ est capable d'extraire les ions du métal et de les déplacer à travers la couche d'oxyde, mais il est alors si important que la vitesse de croissance de la couche est règlée par la vitesse d'extraction de ces ions. On obtient une loi logarithmique inverse. La théorie prévoit qu'en dessous d'une certaine température critique valant $\frac{W}{39\ k}$ (en°K) on doit atteindre une épaisseur limite après une croissance initiale rapide. Cette épaisseur limite est de l'ordre de quelques dizaines d'Angströms. Au-dessus de cette température critique, on ne doit plus observer d'épaisseur limite.

Nous aurons un processus d'édification de films minces à une température supérieure à la température critique et la croissance s'effectuera alors selon une loi parabolique ou cubique suivant le type de semi-conducteur auquel appartient l'oxyde formé. C'est ici la vitesse même de diffusion des ions ou des sites cationiques libres à travers le réseau qui règle la vitesse de croissance de la couche d'oxyde. Le rôle du champ électrique reste fondamental, mais l'épaisseur du film est ici suffisante pour que la vitesse de diffusion soit proportionnelle au champ. Il semble possible d'appliquer ce mécanisme à la croissance d'une couche de quelques centaines d'Angströms.

La théorie de WAGNER relative aux couches épaisses, concerne des films d'épaisseur supérieure à 10^4 Å . Elle admet l'établissement d'un gradient de concentration à travers l'oxyde.

Celui-ci est prépondérant pour règler la vitesse de croissance et l'on obtient une loi parabolique.

Le domaine intermédiaire entre les films minces et les films épais n'est pas encore accessible à une interprétation théorique et d'ailleurs fort mal connue expérimentalement.

Remarques concernant cette théorie des films minces. Dans la théorie qui vient d'être développée, certaines hypothèses simplificatrices avancées, ne sont pas nécessairement exactes. Ainsi, pour les films très minces, il est supposé :

a) que les électrons traversent l'oxyde en un temps beaucoup plus court que celui mis par un ion pour diffuser.

b) que les énergies d'áctivation pour la dissolution dans l'oxyde aux interfaces, du métal ou de l'oxygène, sont constantes.

c) que le potentiel d'équilibre V est indépendant de la température de la pression d'oxygène et de l'épaisseur de l'oxyde.

Les deux premières hypothèses ne devraient être vraies que pour des épaisseurs très faibles jusqu'à 20-40 Å environ, pour lesquelles les électrons peuvent passer par effet tunnel.

En ce qui concerne la troisième hypothèse, il semble au contraire que le potentiel doit dépendre d'une manière plus ou moins complexe de la température, la pression d'oxygène et surtout l'épaisseur de l'oxyde.

Pour les films minces, deux simplifications paraissent discutables.

a) les effets de charges spatiales négligeables pour les couches inférieures à quelques centaines d'Angströms.

b) la concentration des défauts pratiquement constante à l'intérieur de l'oxyde.

Il faudrait tenir compte également d'autres facteurs tels que l'existence initiale de phénomènes de nucléation, la diffusion préférentielle aux joints de grains de l'oxyde, l'orientation de la face cristalline du métal, etc...

Tous les effets observés pour l'ensemble d'un échantillon ne représentent qu'une moyenne. L'identité entre expérience et théorie ne sera pas toujours évidente et bien souvent les courbes cinétiques seront plus compliquées que ne le prévoient les équations simples proposées et correspondront parfois à des lois intermédiaires.

Il n'en reste pas moins qu'à l'heure actuelle, la théorie de MOTT et CABRERA demeure la tentative la plus intèressante pour interprèter la cinétique de croissance des couches minces d'oxyde.

FORMATION DES FILMS EPAIS

Théorie de WAGNER (22)

Dans le processus d'édification de couches épaisses d'oxyde ($> 10^4$ Å), WAGNER considère comme prépondérante, l'influence du gradient de concentration dû à une variation de composition de l'oxyde en ions métalliques depuis l'interface métal-oxyde jusqu'à l'interface oxyde-gaz. Le gradient de potentiel électrique subsiste mais reste très faible en comparaison du gradient de concentration qui seul influe sur la vitesse d'oxydation.

L'égalité en tout point du potentiel chimique μ_i de tout constituant i d'un système en équilibre, implique des

transports de matière tendant à uniformiser chacune des concentrations caractérisant une phase, chaque fois que deux régions contiguës diffèrent de composition.

La première loi de FICK postule que le débit $\frac{dQ_i}{dt}$ en corps i nécessairement proportionnel à s l'élément de surface perpendiculaire au flux, est également proportionnel au scalaire du gradient de la concentration c_i selon la direction de propagation.

$$\frac{dQ_i}{dt} = - D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \cdot s \ .$$

Le sens positif est celui de la propagation. Le signe moins rappelle que celle-ci s'établit des régions plus concentrées (interface métal-oxyde) vers les régions les plus diluées (inter-face oxyde-gaz), pour favoriser l'uniformisation.

Le facteur D, conductivité diffusionnelle ou coefficient de diffusion de i est positif.

Mais il est plus rationnel ici, de rattacher le débit au gradient de potentiel chimique μ_i, directement comparable au champ électrique qu'évoquerait l'analogie avec la loi d'ohm, plutôt qu'au gradient de concentration, parce que l'uniformité du potentiel chimique, traduit mieux l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire, l'absence de diffusion, que celle de la concentration. En considérant donc la transposition thermodynamique de la première loi de FICK, nous aurons cette fois :

$$\frac{dQ_i}{dt} = - D'_i \cdot \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \ s$$

La diffusion dans une couche semi-conductrice d'oxyde MX (M = métal ; X = métalloïde) suppose en principe le

mouvement de trois sortes de particules chargées : cations, anions, électrons. En désignant par les indices respectifs 1, 2, 3, les paramètres du cation de l'anion et de l'électron, dans un milieu non homogène, leurs débits respectifs à travers une surface s, sont :

$$\begin{cases} \dfrac{dQ_1}{dt} = - D'_1 \cdot \dfrac{\partial \mu_1}{\partial x}\, s \\ \dfrac{dQ_2}{dt} = - D'_2 \cdot \dfrac{\partial \mu_2}{\partial x}\, s \\ \dfrac{dQ_3}{dt} = - D'_3 \cdot \dfrac{\partial \mu_3}{\partial x}\, s \end{cases}$$

Mais les cations résultent de la dissociation d'atomes métalliques, tandis que les anions résultent de l'association des atomes métalloïdiques aux électrons. Pour ces équilibres, nous avons donc :

$$\begin{cases} \mu_M = d\mu_1 + Z_1\, d\mu_3 \\ \mu_X = d\mu_2 + Z_2\, d\mu_3 \end{cases} \qquad (Z_i = \text{électrovalence})$$

En formant la quantité $Z_2\mu_M - Z_1\mu_X$, nous trouvons :

$$Z_2\,\mu_M - Z_1\mu_X = Z_2\, d\mu_1 - Z_1\, d\mu_2$$

Or si nous appliquons aux ions M^+ et X^-, considérés comme constituants de la phase MX, la relation de Gibbs-Duhem :

$$\sum_i Z_i \cdot d\mu_i = 0$$ qui traduit la dépendance mutuelle des potentiels chimiques

d'une phase et en tenant compte du fait, que la teneur en électrons est certainement très faible, cette relation s'écrit :

$$Z_1\, d\mu_2 - Z_1\, d\mu_1 = 0$$

Ce qui nous donne :

$$Z_2 \, d\mu_M - Z_1 \, d\mu_X = 0$$

ou encore :

$$\frac{\partial \mu_M}{\partial x} = \frac{Z_1}{Z_2} \cdot \frac{\partial \mu_X}{\partial x}$$

Les expressions des débits cationique et anionique ont pour formes respectives :

$$\frac{1}{s} \frac{dQ_M}{dt} = - D'_M \frac{\partial \mu_M}{\partial x}$$

$$\frac{1}{s} \frac{dQ_X}{dt} = - D'_X \frac{\partial \mu_X}{\partial x}$$

Le débit total ionique peut donc s'écrire :

$$\frac{1}{s} \frac{dQ}{dt} = - (D'_M + \frac{Z_2}{Z_1} D'_X) \frac{\partial \mu_M}{\partial x} = - (\frac{Z_1}{Z_2} D'_M + D'_X) \frac{\partial \mu_X}{\partial x}$$

Considérons maintenant un composé MX en voie de formation : les cations se dirigent vers l'interface externe A et les anions vers l'interface B ; les électrons accompagnent les premiers puisque le milieu reste neutre. Ils chargent le métalloïde X à l'interface A. Une partie des anions formés s'y associe aux cations émigrants et développe le réseau sur sa face externe. L'autre partie immigre vers l'interface B et développe le réseau sur sa face interne en s'associant à la fraction non émigrante des cations émis par le métal vierge. Si l'on admet qu'il y a équilibre aux interfaces en régime permanent, l'on pourra écrire la vitesse d'oxydation, selon :

$$\frac{1}{s} \frac{dQ}{dt} = \frac{1}{e} \int_{\mu_B^A}^{\mu_X^B} - (\frac{Z_1}{Z_2} D'_M + D'_X) \, d\mu_X$$

et puisque $\mu_X^A > \mu_X^B$:

$$\frac{1}{s}\frac{dQ}{dt} = \int_{\mu_X^B}^{\mu_X^A} \left(\frac{Z_1}{Z_2} D'_M + D'_X\right) d\mu_X = \frac{K}{e}$$

en posant

$$K = \int_{\mu_X^B}^{\mu_X^A} \left(\frac{Z_1}{Z_2} D'_M + D'_X\right) d\mu_X$$

K est la constante rationnelle d'attaque de WAGNER ; elle représente physiquement, la perméabilité de la couche d'oxyde.

La vitesse d'oxydation $\frac{1}{s} \cdot \frac{dQ}{dt}$ s'exprime aussi par le rapport $\frac{de}{dt}$ des variations d'épaisseur aux variations de temps.

$$\frac{de}{dt} = \frac{K}{e}$$

ou encore $\qquad e\ de = K\ dt$

qui par intégration nous permet de trouver une loi parabolique ordinaire.

$$\boxed{e^2 = Kt + Cte}$$

INFLUENCE DES CONDITIONS PHYSIQUES ET CHIMIQUES SUR LA VITESSE DE CROISSANCE

1) Influence de la température : l'élévation de température accélère généralement beaucoup l'oxydation des métaux. Plusieursformes empiriques ont été proposées pour exprimer cette influence. PILLING et BEDWORTH (23) ont utilisé une expression de la forme :

$$K' = a \cdot T^n$$

K' étant la constante de vitesse soit $\frac{Q^2}{t}$ dans le cas d'une loi parabolique $Q^2 = K't$ (Q = masse de réactif ayant réagi par unité de surface) ;T est la température absolue et n un exposant numérique convenablement élevé.

DUNN (24, 25) a observé qu'une expression du type :

$$K' = a \cdot e^{-W/RT}$$

analogue à la loi d'Arrhénius, régissant la cinétique des réactions en milieu homogène, convient généralement dans un intervalle plus large, tout en prêtant mieux à une interprétation théorique. En effet, W représente une énergie dite d'activation. L'exponentielle évoque la loi de répartition de Boltzman des niveaux d'énergies moléculaires, dans un ensemble microscopique et traduirait à un facteur près, le taux de particules d'une nature déterminée dont l'énergie excède $\frac{W}{N}$ (N : nombre d'Avogadro). Si l'on admet que la diffusion dont le recouvrement doit être le siège pour que la réaction progresse, est celle d'un des constituants de son réseau cristallin, W serait donc l'énergie minimum que devrait possèder par mole, l'unité structurale,

correspondante pour échapper à l'attraction des particules environnantes, c'est-à-dire vaincre la cohésion et se déplacer.

On peut considérer l'expression avancée par DUNN, en bon accord avec l'expérience, tout au moins quand le revêtement ne contient qu'une seule couche et que la température est suffisamment inférieure à sa température de dissociation sous la pression observée. La courbe $\log K' = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est une droite de pente $\frac{W}{R}$; dans ce cas, il est donc possible d'en déduire l'énergie d'activation expérimentale W.

Dans le cas où plusieurs couches se forment simultanément, la loi d'Arrhénuis, n'est pas applicable avec une seule valeur de W. La représentation $\left(\log K', \frac{1}{T}\right)$ n'est pas linéaire.

2) Influence de la pression.

L'oxydation des métaux à haute température est en principe peu influencée par la pression d'oxygène quand le revêtement est protecteur.

Certains auteurs, parmi lesquels WAGNER et GRUNEWALD (26) pensent que la pression est indifférente quand la composition du revêtement cristallin est excédentaire en métal, tandis qu'elle intervient par un facteur $p^{1/n}$ (n étant un nombre entier dépendant du cas d'espèce) quand la composition du revêtement cristallin est excédentaire en métalloïde.

Mais cette règle semble très contreversée ; il convient surtout de ne l'appliquer ni aux oxydations dont la loi est linéaire, sur lesquelles la pression agit beaucoup plus notablement, ni aux transformations s'accomplissant au voisinage de la température ordinaire.

3) Influence des impuretés.

a) Impuretés du métal. Le degré de pureté d'un métal peut modifier beaucoup la constante de sa vitesse d'oxydation et des variations plus considérables encore peuvent être provoquées par une différence dans la nature des impuretés.

D'autre part, la pureté de l'échantillon métallique peut intervenir d'une manière tout à fait différente quand les souillures sont localisées à sa périphérie, c'est-à-dire quand il persiste une contamination superficielle lentement accomplie par l'atmosphère à la température ordinaire et qu'un polissage initial ne suffit pas toujours à éliminer complètement (VALENSI (27)).

b) Pureté de la phase oxydante. Des expériences d'oxydations entreprises par VALENSI (28) avec de l'oxygène commercial sec (O_2 + 1 % d'azote et de gaz rares) et avec de l'oxygène chimiquement pur et sec ont donné des résultats identiques. Mais il semble que la présence d'anhydride sulfureux, de gaz carbonique et surtout de vapeur d'eau, entraîne un effet de stimulation sur les réactions d'oxydation.

CONCLUSIONS

L'étude qui précède reflète la complexité des phénomènes d'oxydations des métaux et l'ambiguité fréquente de leur mécanisme intime.

Il paraît établi qu'un processus uniforme ne saurait expliquer les comportements de tous les systèmes, ni même celui d'un métal particulier, dès que l'on modifie les circonstances. Au voisinage de la température ordinaire, la porosité du revêtement, en partie localisable à ses limites granulaires, favorise sans doute, l'accès du métalloïde ; aux températures élevées, son rôle semble s'atténuer en regard de celui des défauts réticulaires, qui favorisent plutôt l'émigration du métal de l'interface interne à l'interface externe de chaque couche.

Aussi, avant de généraliser l'interprétation suggèrée, par un essai, il y a donc lieu de se préoccuper de la reproductibilité des résultats obtenus.

-=-=-=-=-=-

- Troisième Partie -

R E S U L T A T S E X P E R I M E N T A U X

A - CINETIQUE D'OXYDATION

Cette courte étude expérimentale porte sur deux métaux réfractaires, le Niobium et le Molybdène, et se situe dans le domaine de températures 400-1200°C, et dans le domaine de pressions d'Oxygène 10^{-3} / 5.10^{-1} mm de mercure.

1/ Cinétique d'oxydation du Niobium.

a) Fil de suspension : Dans toutes nos expériences effectuées à une température inférieure à 1200°C, les fils de suspension utilisés ont été des fils de silice de 200 microns (0,2 mm) de diamètre. D'une longueur de 43 cm, correspondant à la distance séparant le fléau de la balance de la zone de chauffe constante où se trouve l'échantillon, chacun de ces fils avait un poids approximatif de 40 mg.

b) Echantillon : Les échantillons de Niobium se présentent sous forme de feuille de 10 μ d'épaisseur, d'environ (1cm×2cm) de surface, d'un poids approximatif de 20 mg.

Les rubans de Niobium laminé dont la teneur en impuretés est inférieure à 100 parties par million, et dans lesquels furent taillés nos échantillons, présentaient à l'origine, un très beau poli. Il nous a donc semblé inutile de faire subir à ces échantillons, une attaque de surface par polissage électrolytique qui, sans nous conduire pour autant à des surfaces d'une géométrie satisfaisante, risquait d'introduire des impuretés dans le métal et de favoriser l'édification d'un film d'oxyde amorphe, mince et invisible. Avant chaque expérience, nous procédions uniquement à un nettoyage minutieux de l'échantillon dans l'alcool absolu et à un lavage à l'eau distillée.

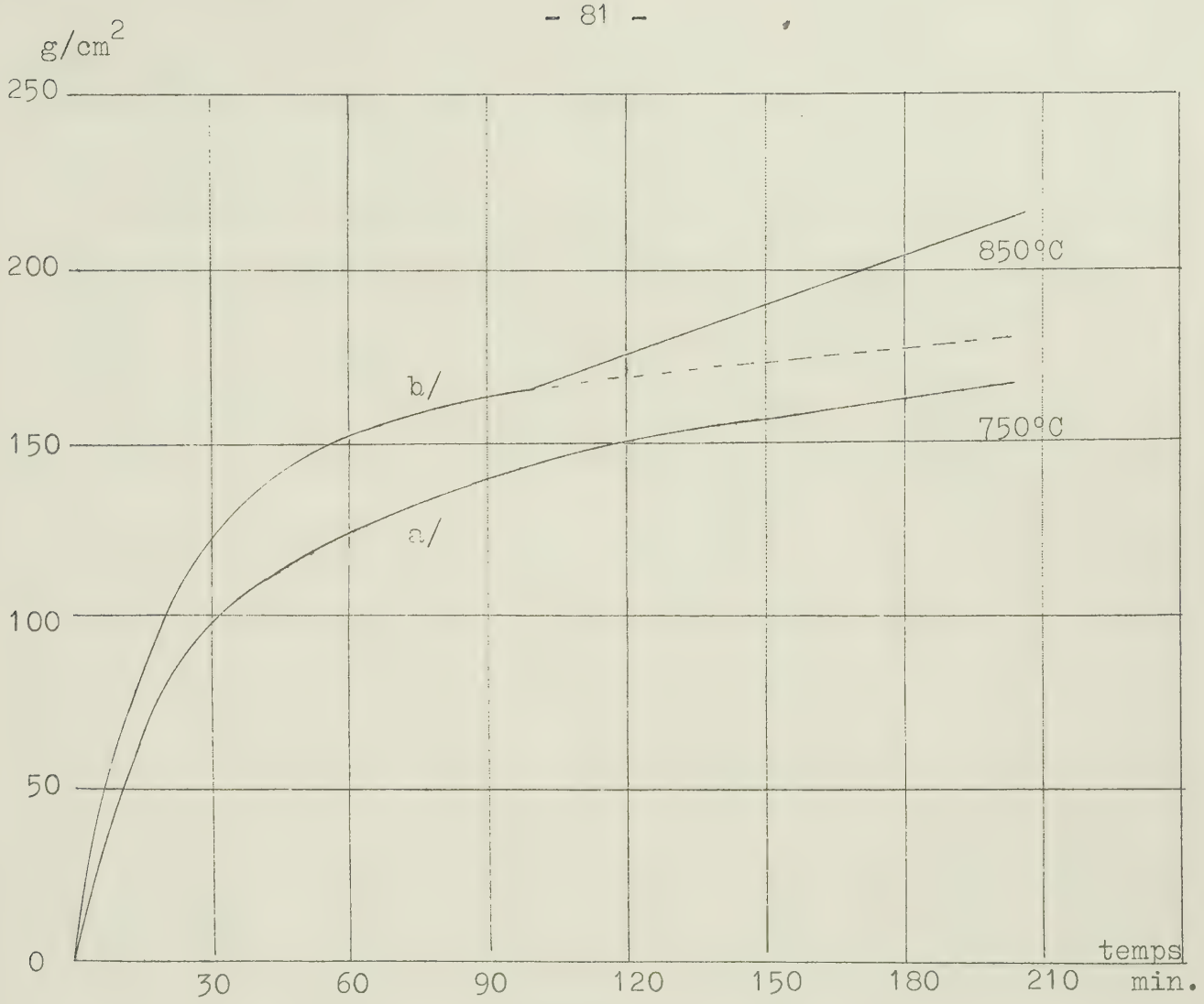
Nous avons pris pour nos calculs un coefficient de rugosité égal à 2 .

c) Marche d'une expérience : Une fois l'échantillon mis en place dans l'appareil et le vide limite établi, nous provoquions une montée en température jusqu'à 1000-1100°C, aussi rapidement que possible (environ 1 minute). A une pression oscillant entre 5.10^{-5} et 10^{-5} Torr, l'échantillon était soumis à ce traitement pendant 10 à 15 minutes. Après quoi, nous ramenions le four à la température à laquelle nous voulions opérer durant l'oxydation. Une fois l'équilibre de température établi dans le four, il ne nous restait plus qu'à règler la pression d'Oxygène à la valeur désirée. L'expérience proprement dite commençait.

En dépit de ce traitement préalable imposé à l'échantillon, nous ne pensons pas qu'il soit suffisant pour éliminer totalement toute trace d'oxyde préexistant à la surface de l'échantillon.

Le traitement haute température/basse pression, pour être efficace doit être effectué à une pression réellement très basse; une pression inférieure à la pression de dissociation de l'oxyde à la température du traitement. Et même à 10^{-5} Torr, nous sommes encore assez loin des pressions de dissociation des oxydes de Niobium présents à 1100°C.

d) Résultats expérimentaux : La figure 1 page suivante, reproduit les courbes cinétiques d'oxydation du Niobium à 750°C (courbe a/) et 850°C (courbe b/), sous une pression d'Oxygène de 5.10^{-3} mm de mercure. Ces courbes représentent l'augmentation de poids W (en micron-grammes/cm^2) subie par l'échantillon au cours du temps.



- figure 1 -

a/ Oxydation de Nb à 750°C avec $p_{O_2} = 5.10^{-3}$ mm de mercure.
b/ Oxydation de Nb à 850°C avec $p_{O_2} = 5.10^{-3}$mm de mercure.

L'analyse aux rayons X des oxydes formés met en évidence la présence sur l'échantillon oxydé à 750°C de deux structures cristallines connues correspondant, l'une à la structure tétragonale de type rutile du dioxyde de Niobium NbO_2 avec :

a=4,84 Å c=2,99 Å c/a=0,618

superposée à la structure cubique du monoxyde NbO (a=4,20 Å).

L'examen aux rayons X du second échantillon oxydé à 850°C, a fait apparaître, en plus des deux précédentes structures de

NbO et NbO_2, une troisième structure d'un oxyde inconnu, recouvrant les deux autres.

Nous avons condensé dans le tableau I ci-dessous, les intensités et les distances interréticulaires correspondantes aux raies de diffraction relatives à cet oxyde NbO_x.

Intensités	d en Å	Intensités	d en Å
forte	3,46	très faible	1,98
assez forte	2,966	moyenne	1,87
moyenne	2,70	assez forte	1,82
forte	2,46	très faible	1,75
très forte	2,36	très faible	1,66
faible	2,29	très faible	1,44
forte	2,11	moyenne	1,315

Tableau I : diagramme de diffraction de R.X (chambre Seeman-Bohlin) de l'oxyde inconnu NbO_x obtenu lors de l'oxydation du Niobium à 850°C sous 5.10^{-3} mm de mercure.

Nous ne sommes d'ailleurs pas les premiers à constater la présence d'un tel oxyde.

J.J. TRILLAT et L. TERTIAN (29) en étudiant l'oxydation du Niobium par diffraction électronique dans des conditions voisines des nôtres (800-900°C sous 10^{-3} mm de mercure) ont déjà mentionné le fait.

Le diagramme par diffraction électronique obtenu par ces auteurs est un peu plus riche que le nôtre, mais il ne fait aucun doute qu'il s'agisse du même oxyde non encore identifié.

Un fait est certain, il ne s'agit là d'aucun des trois pentaoxydes décrits par BRAUER G. (30) à savoir Nb_2O_5 "L" (low) correspondant à $-Nb_2O_5$ de GOLDSMITH (31), Nb_2O_5 "M" (middle) et Nb_2O_5 "H" (high), ce dernier correspondant à $-Nb_2O_5$ de GOLDSMITH .

J.J. TRILLAT et L. TERTIAN (30) proposent, sous toutes réserves, l'existence d'un mélange de la forme Nb_2O_5 "M" et de la forme Nb_2O_5 "H" obtenu à haute température.

Nous pensons également qu'il est possible que cet oxyde NbO_x soit une phase intermédiaire entre Nb_2O_5 "M" et Nb_2O_5 "H", quant à sa structure cristalline.

Mais nous ne pouvons plus parler de phase intermédiaire si l'on se réfère à sa stabilité. Car si tel était le cas, cet oxyde NbO_x devrait à haute température, perdre sa forme Nb_2O_5 "M" et donner naissance à la seule forme Nb_2O_5 "H". Or, des expériences d'oxydation effectuées jusqu'à 2000°C, non seulement n'ont pas fait apparaître la forme Nb_2O_5 "H", mais ont, de plus, confirmé l'existence de cette phase NbO_x , parfaitement stable.

Revenons maintenant à la figure 1, pour constater dans les deux cas a/ et b/ que la croissance des deux films d'oxyde NbO et NbO_2 obéit à une loi parabolique, au moins pendant les 90 premières minutes. Ce fait est mis en évidence par la figure 2 (page suivante) qui représente les variations du carré de l'augmentation de poids, soit W^2 en $(\mu g/cm^2)^2$ en fonction du temps. Les courbes obtenues sont des droites et pour chacune de ces droites, la pente K représente la vitesse de réaction d'oxydation;

de sorte que l'on peut écrire :

$$W^2 = K.t$$

relation qui traduit bien la loi de croissance parabolique.

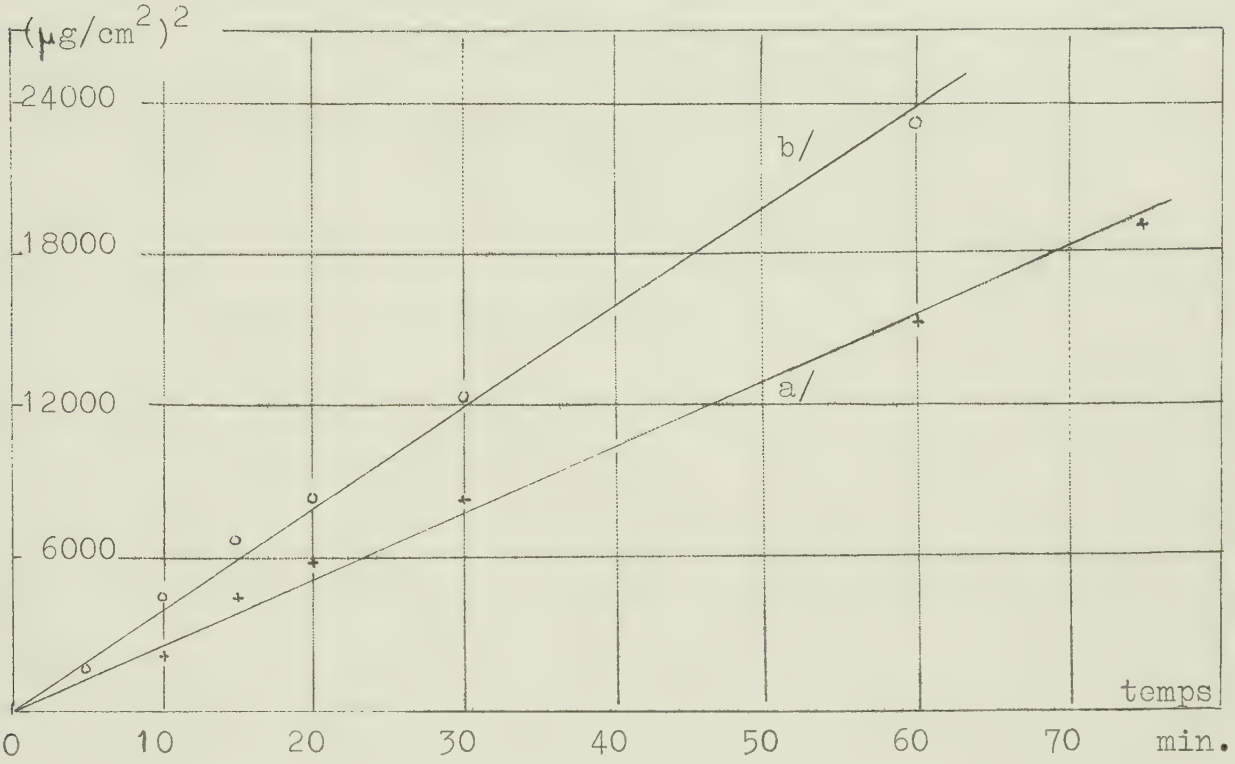


Figure 2 - Variations du carré de l'augmentation de poids d'échantillons de Niobium, en fonction du temps.

Après 90 minutes, les courbes s'infléchissent légèrement vers le bas indiquant un ralentissement de la réaction qui laisse supposer une saturation à plus ou moins longue échéance.

La courbe b/ est beaucoup plus interessante, car elle met en évidence de façon très nette, le passage de la loi parabolique à une loi de croissance linéaire. Cette transition résulte de la réaction entre NbO_2 protecteur, et l'oxygène, pour donner naissance à l'oxyde inconnu NbO_x non protecteur.

Alors que la croissance du film de NbO_2 (loi parabolique) est régie par la diffusion des ions métalliques à travers la

couche d'oxyde pour venir réagir avec l'oxygène à l'interface oxyde-oxygène, la croissance linéaire résulte au contraire du passage des ions oxygène à travers les craquelures de l'oxyde NbO_x non protecteur pour venir réagir à l'interface NbO_2-NbO_x. C'est donc dans ce cas, la réaction qui a lieu à cet interface qui détermine la vitesse d'oxydation.

La figure 3 reproduit les cinétiques d'oxydation du Niobium à 1200°C sous différentes pressions d'oxygène.

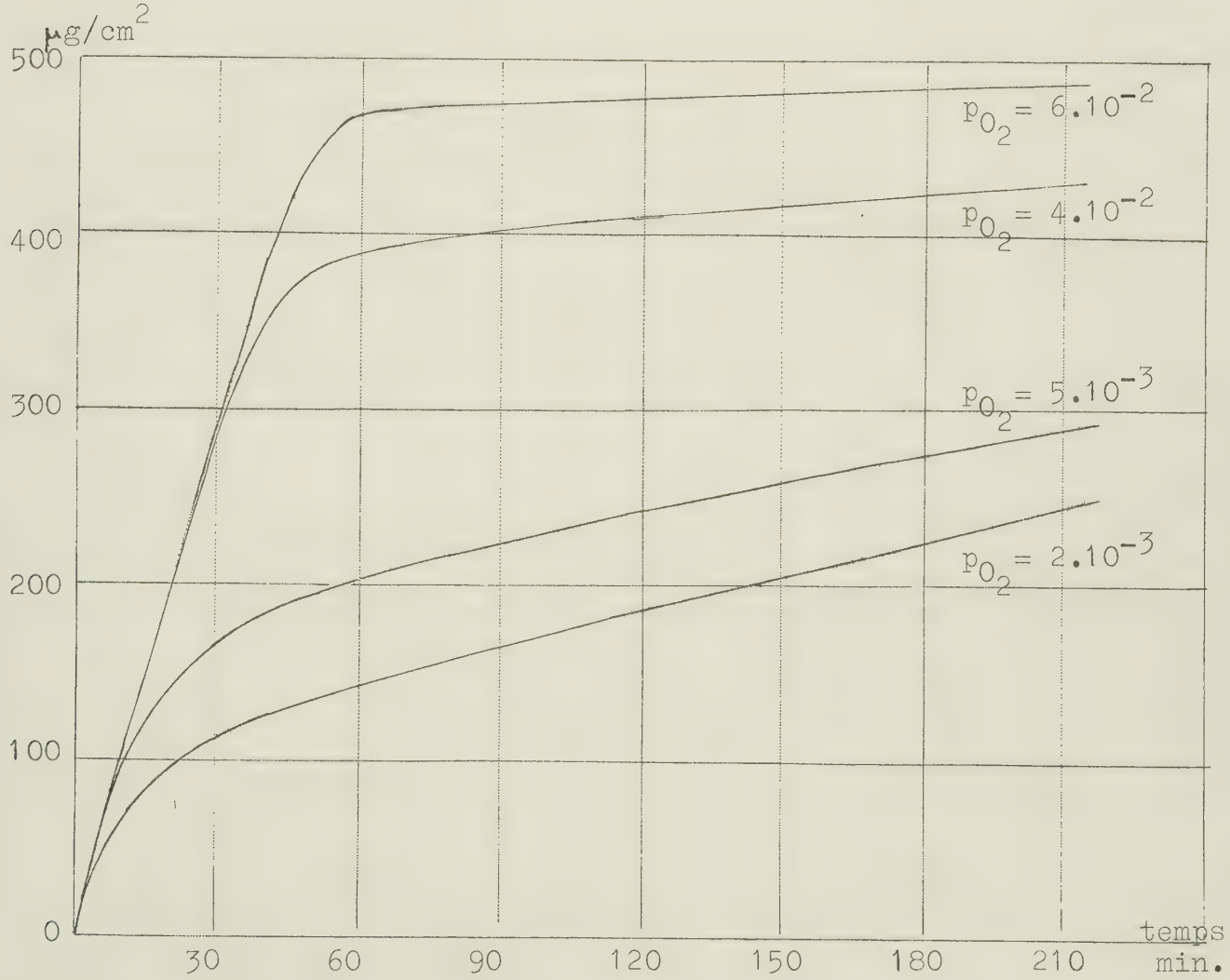


Figure 3 . Cinétiques d'Oxydation du Niobium en feuilles, à 1200°C sous différentes pressions d'Oxygène(en mm. de mercure).

Ces quatre expériences d'oxydation ont été effectuées dans le but de découvrir l'influence de la pression d'oxygène sur la vitesse de réaction.

Le tracé des quatre courbes, obéissant toutes à une loi de croissance parabolique, ne semble pas confirmer l'hypothèse d'une telle influence.

Nous ne pouvons que constater à l'examen de ces courbes, la tendance qu'a l'asymptote à devenir horizontale à mesure que la pression d'oxygène augmente.

Les diagrammes de diffraction de rayons X obtenus avec ces quatre échantillons, se sont révèlés identiques. Nous avons relevé chaque fois, la présence des trois oxydes précédemment obtenus (figure 1, courbe b/), à savoir NbO, NbO_2, et l'oxyde non identifié NbO_x.

2/ Cinétique d'oxydation du Molybdène.

a) Fil de suspension : Dans ces expériences d'oxydation relatives au Molybdène, les températures atteintes n'excèdant pas 1200° C, les fils de suspension en quartz furent conservés.

b) Echantillons : Les échantillons découpés dans des feuilles de 15 μ d'épaisseur, dont la teneur en impuretés est inférieure à 100 p. p. m, avaient un poids avoisinant 25 mg ; le coefficient de rugosité fut pris égal à 2.

c) Marche d'une expérience : Des travaux relativement récents, entrepris par GORBOUNOVA et ARSLAMBEKOV (32) sur la ci-

nétique d'oxydation du Molybdène par la méthode gravimétrique, mentionnent dans les domaines suivants :

- 20° C - 500° C/100 - 760 mm de Hg d'oxygène, formation de l'oxyde volatil MoO_3 seul qui disparaît complètement lorsqu'on fait subir à l'échantillon oxydé, un traitement à 500 - 600° C sous 10^{-5} mm de Hg.
- 700 - 960° C/10^{-4} - 10^{-5} mm de Hg d'oxygène : formation de l'oxyde non volatil MoO_2 seul, qui subsiste même lorsque la pression descend à 10^{-7} mm de Hg.
- Domaine intermédiaire : 600 - 700° C/10^{-3} - 1 mm de Hg d'oxygène : formation des 2 oxydes MoO_3 et MoO_2.

A la lumière de ces résultats, il s'avèrait pour nous totalement inutile de faire subir à nos échantillons le traitement préalable haute température/basse pression(1000°C/10^{-5}mm de Hg) car nous courions le risque de favoriser ainsi la formation de l'oxyde MoO_2 non volatil.

Nos échantillons ayant séjourné dans l'air à la pression atmosphérique à 20° C, les seules traces d'oxyde pouvant polluer sa surface, ne pouvaient être dues qu'à la formation d'une mince pellicule de MoO_3 volatil.

Le seul traitement préalable qui s'imposait visant à volatiliser ces traces d'oxyde préexistentes, fut de soumettre nos échantillons à une température de 500° C, sous une pression d'oxygène de 10^{-5} mm de mercure pendant 5 à 10 minutes. Après un tel traitement, le Molybdène présentait un aspect de surface blanc et brillant, apparemment vierge de toute trace d'oxyde.

d) Résultats expérimentaux : La figure 4, reproduit les variations de poids en fonction du temps, subies par des échantillons de Molybdène lors d'expériences d'oxydation effectuées à 575° C, 675° C et 750° C respectivement et sous une même pression d'oxygène de 2.10^{-1} mm de mercure .

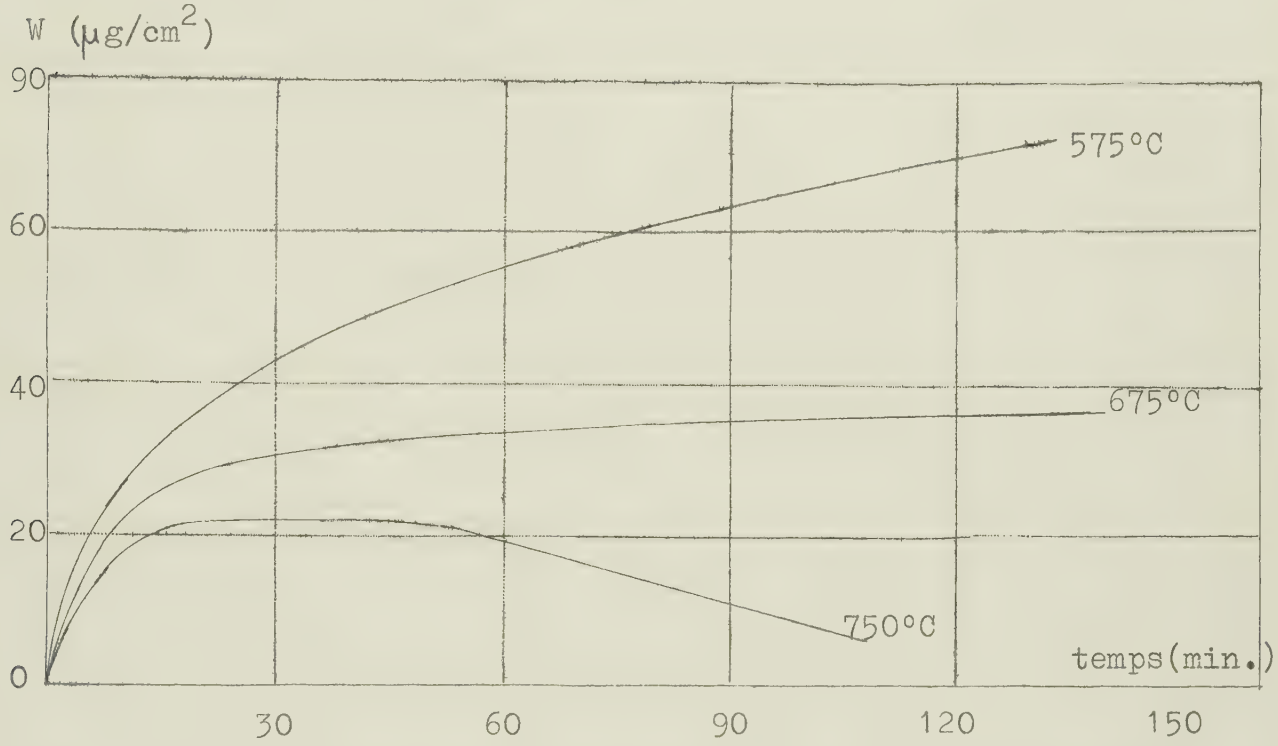


Figure 4 - Oxydation du Molybdène en feuilles à différentes températures et sous une même pression d'oxygène égale à 10^{-1} Torr.

Les diagrammes de diffraction des Rayons X obtenus sur ces échantillons oxydés ont révélé la présence de deux structures cristallines ; l'une correspondant à la structure monoclimique du dioxyde MoO_2, avec :

a = 5,610 Å b = 4,843 Å c = 5,520 Å

L'autre structure ne correspondait à aucun oxyde rencontré

habituellement dans la littérature. Nous avons condensé dans le tableau II, les intensités des raies de diffraction relatives à cet oxyde ainsi que les valeurs des distances interréticulaires correspondantes .

Intensités	d
forte	4,48
forte	3,14
moyenne	2,65
forte	2,575
très forte	1,98
faible	1,48
faible	1,35

Tableau II - Diagramme de diffraction de R.X (Ch. Seeman-Bohlin) correspondant à l'oxyde de Molybdène non identifié.

La pellicule d'oxyde fut ensuite détachée de nos échantillons par attaque du support métallique sous-jacent et observée directement au microscope électronique.

C'est ainsi que nous avons pu identifier des cristaux présentant une allure bien particulière (PlancheVII) comme étant ceux de l'oxyde MoO_2 (voir diagramme de diffraction électronique correspondant, page 92).

Nous avons pu également différencier assez nettement l'oxyde MoO_z des cristaux de MoO_2 , mais l'épaisseur de la pellicule d'oxyde était trop importante pour nous permettre d'en obtenir des diagrammes de diffraction.

Mais reportons-nous à la figure 4, pour constater que les courbes obtenues, obéissent toutes à une loi de croissance parabolique par les courtes durées. Ce phénomène est mis en évidence par le tracé des courbes reproduites à la figure 5 qui traduisent les variations du carré de l'augmentation de poids en fonction du temps.

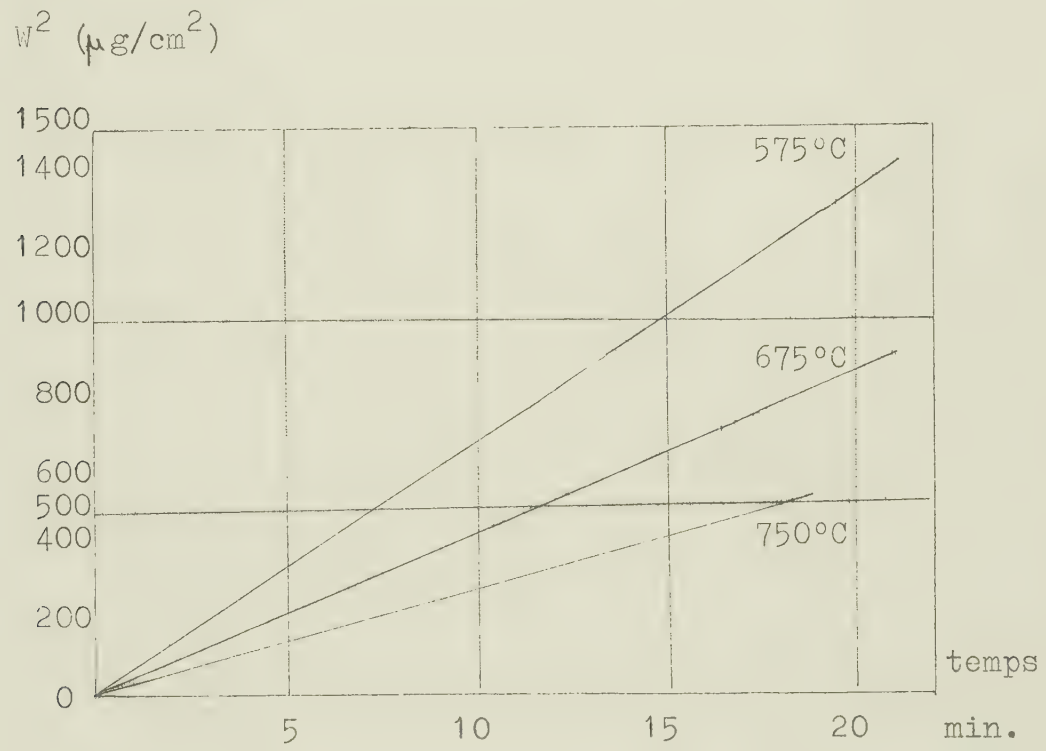


Figure 5 - Variations du carré de l'augmentation de poids d'échantillons de Molybdène, en fonction du temps.

Ces courbes $w^2 = f(t)$ sont des droites dont les pentes respectives représentent les vitesses de réaction.

Une deuxième constatation s'impose, à savoir que, plus la température augmente (pour une même pression d'oxygène), plus la vitesse de la réaction diminue. Ce phénomène apparemment contraire à la logique, s'explique très bien si l'on admet la pré-

sence d'un oxyde volatil (c'est ce qui se passe avec MoO_3).

Pour une pression donnée, la vitesse de réaction croît tout d'abord en même temps que la température. Dans ce domaine, la vitesse de réaction est égale à la vitesse de formation de l'oxyde volatil.

Puis pour une valeur donnée de la température (à la pression considérée), le taux de sublimation devient appréciable et de ce fait, on observe alors une diminution de la vitesse de réaction.

Pour des températures supérieures, la vitesse de vaporisation de l'oxyde volatil est supérieure à sa vitesse de formation. Nous assistons alors à une rapide diminution de poids de l'échantillon.

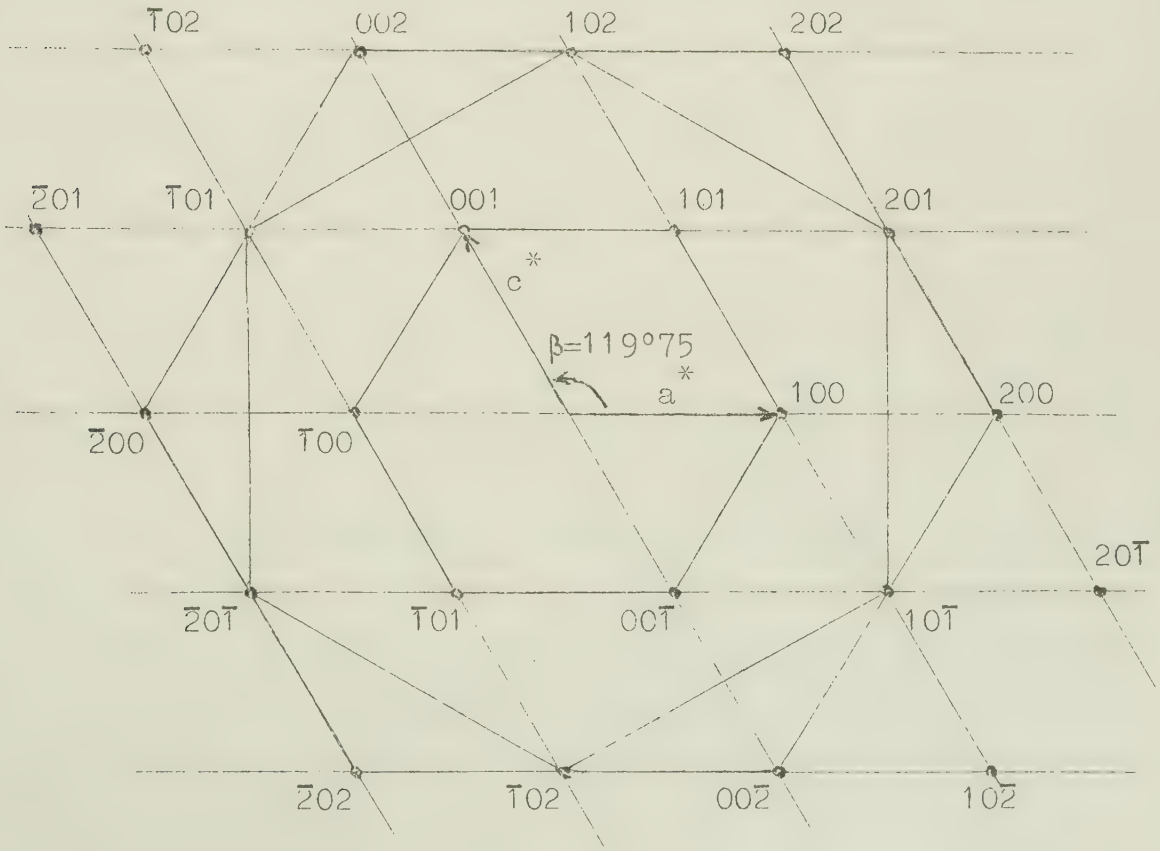
Ce dernier phénomène est particulièrement visible sur la dernière courbe obtenue (oxydation à 750° C).

Tout ceci nous laisse à penser que l'oxyde non identifié MoO_Z pourrait bien être un oxyde volatil, ce qui lui confèrerait une structure voisine de celle de MoO_3. Z pourrait être, par exemple inférieur ou supérieur à 3, mais très voisin.

JONES E.S. (33) a déjà remarqué de son côté une sorte de discontinuité dans les phénomènes d'oxydation du molybdène dûe peut-être à un changement de structure de MoO_3.

Bien que ces dernières années, il ait paru de nombreux travaux (34, 35, 36) consacrés à la question de la nature des oxydes, apparaissant par oxydation superficielle du molybdène, on est loin d'avoir élucidé la question de savoir quelles sont les phases connues d'oxydation qui apparaissent et dans quelles combinaisons, dans telles ou telles conditions de l'interaction du métal avec l'oxygène.

- Diagramme de microdiffraction donné par un monocristal de MoO_2.
- Ci-dessous : indices des taches de ce diagramme .



B - RECHERCHE D'UN FIL DE SUSPENSION -

A 1250°C nous l'avons vu, la silice devient pâteuse; si nous voulions atteindre des températures plus élevées et notamment pouvoir utiliser le four jusqu'à son maximum de chauffe, il nous fallait d'autres fils de suspension que ceux employés jusqu'ici.

1/ Une première solution s'offrait à nous, qui consistait à utiliser un fil de suspension de même nature que l'échantillon étudié; l'étude de l'oxydation d'un échantillon en feuille se ferait alors en deux temps :

- oxydation d'un premier fil de suspension seul dans les conditions de température et de pression auxquelles nous avions choisi de soumettre ultérieurement l'échantillon.
- oxydation de l'ensemble constitué par un second fil de suspension (identique au précédent) + l'échantillon, dans les mêmes conditions de température et de pression.

Les résultats relatifs à l'oxydation de l'échantillon seul nous auraient été fournis par la différence des résultats de ces deux expériences.

Cette technique présente un inconvénient: elle admet implicitement l'hypothèse de la reproductibilité des conditions expérimentales. Seule une étude systématique répétée un grand nombre de fois dans des conditions identiques permettrait de lever l'incertitude.

C'est dans le cadre de cette étude que furent entreprises des expériences d'oxydation sur des fils nus de Niobium et de Molybdène .

2/ Une deuxième solution consistait pour nous à trouver des fils de suspension résistants au moins jusqu'à 2000°C et ne s'oxydant pas, supprimant du même coup toute cause d'erreur introduite par des corrections d'adsorption.

C'est ainsi que nous avons pensé recouvrir nos fils métalliques d'un revêtement protecteur constitué par un matériau réfractaire. Mais ce revêtement pour être réellement efficace, devait être étanche et adhérent au métal sous-jacent; pour que les particules réfractaires "s'accrochent" suffisamment au support, il faut que ces particules soient projetées fondues sur le métal à recouvrir. Mais les matériaux réfractaires ayant en général des points de fusion très élevés, la technique de revêtement nécessitait la mise en oeuvre de moyens appropriés.

C'est pourquoi nous nous sommes adressés à Monsieur URBAN, des Laboratoires Desmarquest à Paris, qui accepta à titre d'essai car cela n'avait encore jamais été tenté, de réaliser, à l'aide d'un chalumeau à plasma, des revêtements d'Alumine sur des échantillons de Niobium et de Molybdène sous forme de fils de 2/10 de mm de diamètre, de 12 cm de long et crochetés aux extrèmités.

Technique de revêtement (37) - Ce revêtement d'Alumine fut réalisé à l'aide du chalumeau à plasma à arc AVCO, constitué de deux électrodes enchassées dans un carter, d'une arrivée de gaz entre les deux électrodes, d'un système de refroidissement par eau de l'anode et du carter, et d'une canalisation d'amenée de poudre. L'anode annulaire, par l'orifice de laquelle jaillit le plasma, est en cuivre, alors que la cathode est une tige de tungstène thorié .

L'Alumine, fluidisée, est amenée jusqu'au pistolet et injectée par l'anode dans le plasma, dans une direction presque perpendiculaire au jet, mais légèrement à contre-courant tout près de l'extrémité avant de l'anode.

Le revêtement fut réalisé avec un plasma d'Argon .

Mais principalement, c'est la préparation de la surface de la pièce avant la projection qui conditionne l'adhérence de la couche céramique. Nos fils furent soumis à un sablage suivi d'une légère attaque chimique, ce qui permit d'obtenir une surface assez rugueuse pour que les gouttelettes fondues d'Alumine s'accrochent suffisamment au métal.

Enfin la température de la pièce lors de la projection est également un facteur important à ne pas négliger. Lors de la projection, nos fils furent portés à une température de 250°C environ. Au dessus de 350°C les différences de dilatations sont trop élevées au cours des variations de température, pour que l'accrochage du revêtement persiste après refroidissement. Cette température du support peut être règlée en jouant sur la distance chalumeau-support et sur le déplacement latéral du chalumeau par rapport au support (balayage du support).

Le diamètre de nos fils recouverts varie entre 6/10 et 8/10 mm; le revêtement d'Alumine a donc 2 à 3/10 mm d'épaisseur .

3/ Résultats expérimentaux -

Qu'il s'agisse de l'étude du comportement des fils de Niobium et de Molybdène non recouverts ou de celle concernant les fils recouverts, la technique utilisée sera la même à chaque expérience.

Les fils de Quartz nous ayant donné entière satisfaction jusqu'à 1200°C, nous nous sommes servi de ces fils comme moyen de suspension intermédiaire entre le fléau de la balance et le fil métallique étudié .

La longueur de ces fils métalliques, recouverts ou non, fut calculée de telle sorte, qu'une fois positionnés à l'intérieur du four, leur boucle supérieure (qui vient se crocheter à la partie inférieure du fil de quartz) ne soit jamais à une température supérieure à 1200°C, même lorsque le four est à son maximum de chauffe .

Cette longueur fut trouvée égale à 12 cm (boucles comprises). Le crochet inférieur de ces fils vient exactement au centre de la zone de chauffe constante, ce qui nous permettra plus tard, d'y suspendre un échantillon de 15 mm de haut qui baignera entièrement dans cette zone de chauffe constante.

De ce fait, il est bien certain qu'une expérience de ce type, prise isolément, n'aura aucune signification en tant que cinétique d'oxydation, puisque tous les éléments constitutifs du fil, ne seront pas à la même température: alors que sa partie inférieure est à la température vraie, règnant dans la zone de chauffe constante, sa partie supérieure est à une température inférieure à 1200°C .

Les études entreprises sont des études comparatives .
Ce qu'il est intéressant de connaitre, c'est précisément, dans des conditions de température et de pression identiques, le comportement de tel ou tel métal par rapport à tel autre .

a/ Comportement des fils de Niobium non recouverts :

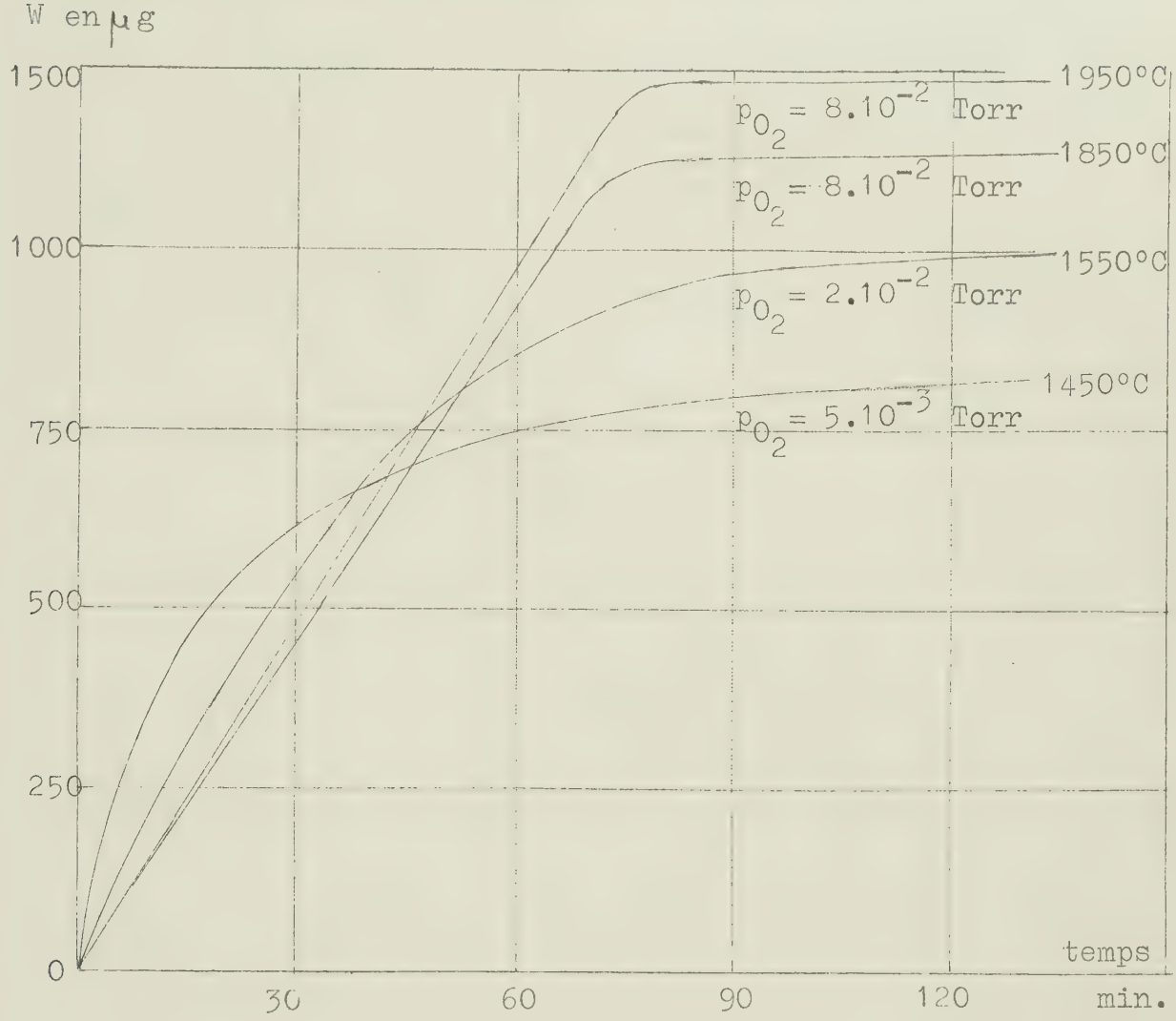


Figure 6 - Courbes d'oxydation obtenues avec des fils deNiobium non recouverts,à haute température et sous différentes pressions d'oxygène.

Les courbes d'oxydation obtenues (figure 6) nous montrent assez clairement combien le comportement d'un tel fil est aléatoire. Les conditions d'expérience, température et pression, influent grandement aussi bien sur la vitesse de réaction que sur le seuil de saturation . Il nous est donc impossible dans ces conditions, de conserver ces fils comme d'éventuels moyens de suspension d'un échantillon, les corrections d'adsorption s'avérant imprévisibles.

Remarque: Comme on peut le constater sur la figure 6, les courbes ont des allures différentes . Loi de croissance parabolique pour les deux courbes d'oxydation à 1450°C et 1550°C, loi de croissance linéaire pour les deux autres .

Les examens aux rayons X de ces quatre fils (sans tenir compte des parties supérieures), ont mis en évidence la formation de :

* ($NbO + NbO_2$) surtout + NbO_x (peu) à 1450°C ($p_{O_2}=5.10^{-3}$ T.)
* ($NbO + NbO_2$) + NbO_x en quantités égales à 1550°C ($p_{O_2}=2.10^{-2}$ T.)
* NbO_2 (peu) + NbO_x (surtout) à 1850°C et 1975°C ($p_{O_2}=8.10^{-2}$ T.)

Les mécanismes intimes de l'oxydation doivent être liés à la formation de ces différents oxydes, protecteurs ou non protecteurs, suivant qu'ils apparaissent en petite ou grande quantité.

S'il est donc probable que la loi de croissance parabolique traduit surtout la formation de ($NbO + NbO_2$) protecteurs, la formation de NbO_x non protecteur, est régie par une loi linéaire (voir figure 1, courbe b/, page 81) .

b/ Comportement des fils de Molybdène non recouverts :

Après de nombreuses expériences faites avec de tels fils , nous sommes en mesure d'affirmer que dans le domaine de températures 1300°C - 1950°C et le domaine de pressions d'oxygène 10^{-5} - 2.10^{-1} Torr, ces fils ne s'oxydent pas .

A partir de 1950°C, mais quelque soit la pression d'Oxygène (dans le domaine indiqué ci-dessus), commence une lente vaporisation du métal dont l'importance croît à mesure que la température augmente (figure 7, page suivante) .

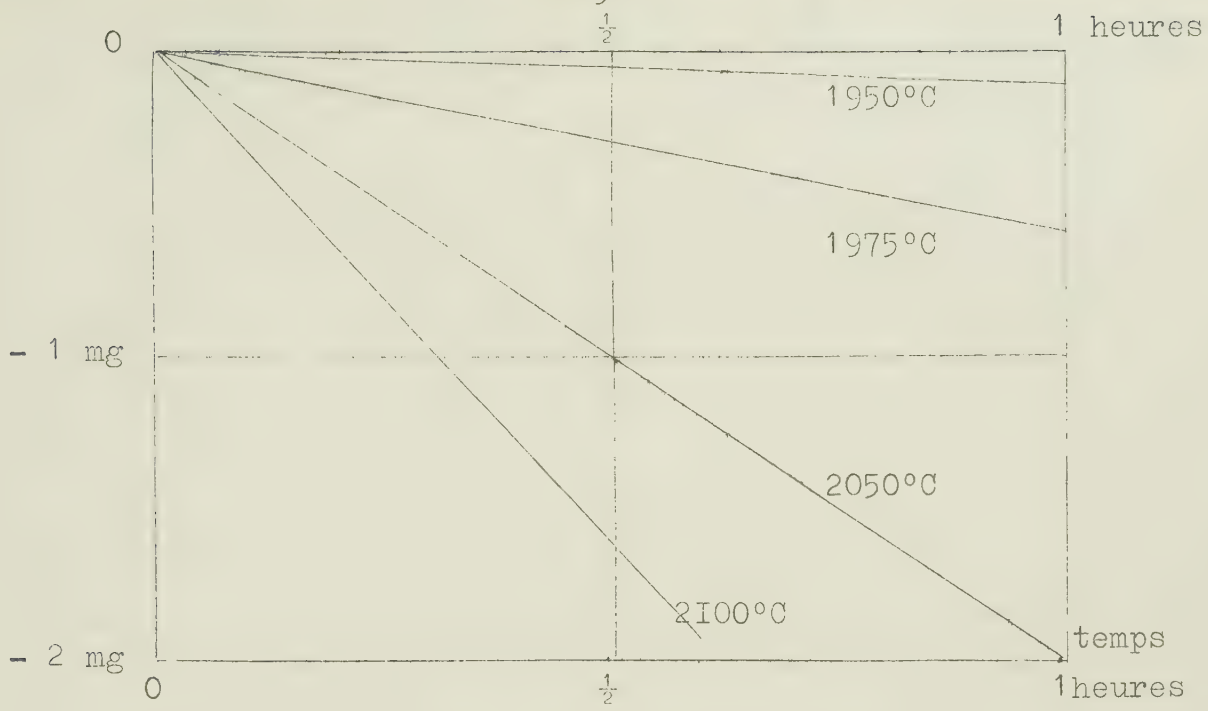


Figure 7 - Courbes de vaporisation d'un fil de Molybdène à haute température.

Nous pouvons ainsi chiffrer en fonction de la température le pourcentage de perte subie par un fil de Molybdène en fonction du temps . Nous avons trouvé :

1950°C : 0,2 % / heure

1975°C : 1,2 % / heure

2050°C : 4 % / heure

2100°C : 6,5 % / heure

Ces fils de Molybdène s'avèrent donc extrêmement intéressants pour l'usage que nous voulions en faire, et ceci au moins jusqu'à 1950°C . Entre 1950°C et 2100°C, leur emploi devient plus problèmatique, bien que la correction de désorption à apporter reste relativement aisée .

c/ Comportement des fils de Niobium et de Molybdène recouverts d'Alumine -

Il semble bien que ces fils ne nous ont pas apporté tout ce que nous étions en droit d'attendre d'eux.

Bien que son point de fusion se situe autour de 1850°C, l'Alumine commence à se vaporiser à des températures beaucoup plus basses .

Nous donnons à titre d'exemple (figure 8) le comportement moyen d'un ensemble de fils recouverts; comportement moyen, car tous les fils ne réagissent pas exactement de la même façon et ceci tient essentiellement à la technique de fabrication.

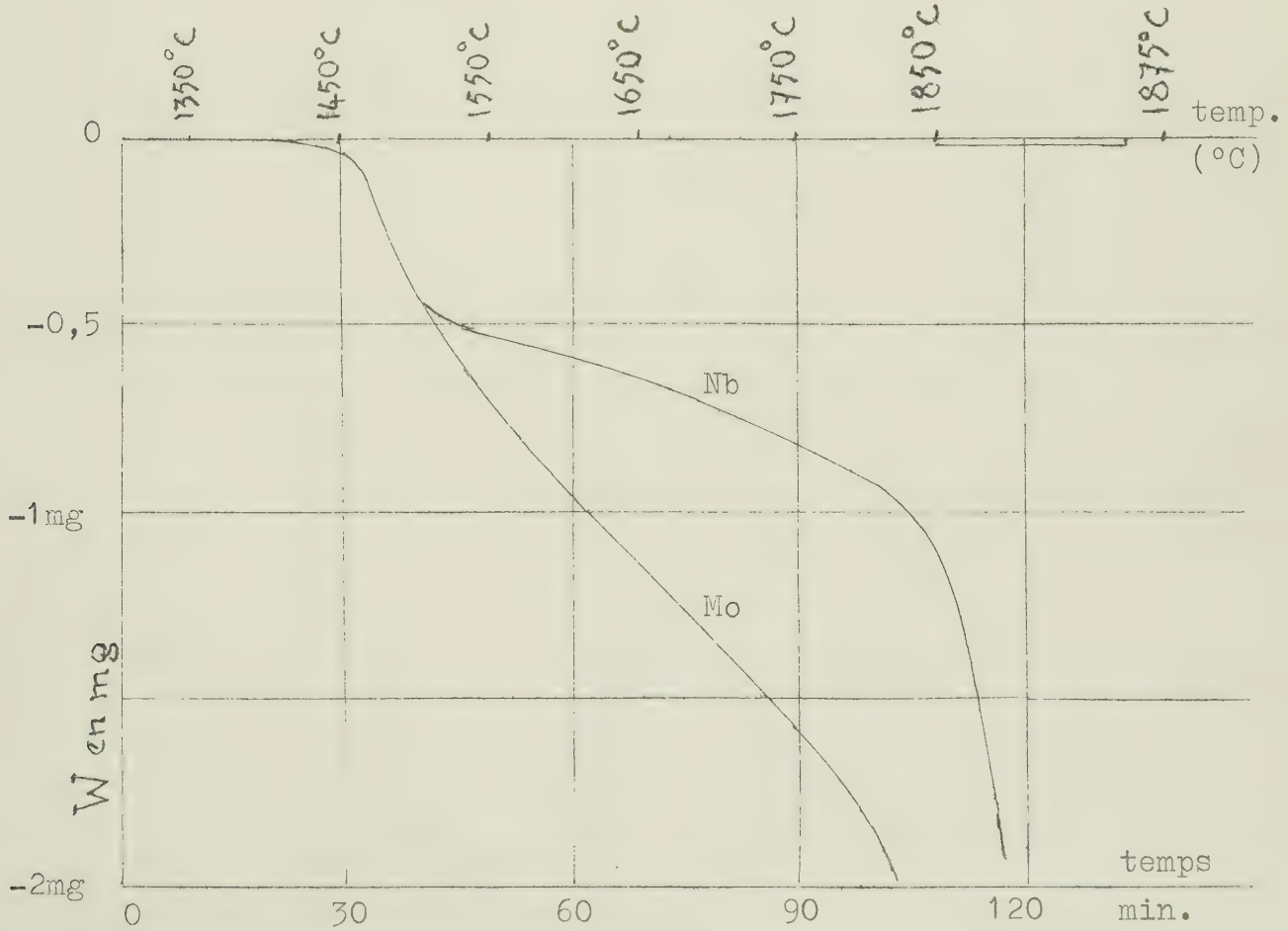


Figure 8 - Comportement des fils de Niobium et de MOlybdène recouverts d'Alumine, à haute température.

Nous trouvons quatre stades dans le comportement d'un fil de Niobium recouvert :

- assez bonne stabilité jusque vers 1450°C.
- brusque vaporisation partielle autour de cette température.
- ralentissement de la vitesse de vaporisation dû certainement à une oxydation du métal sous-jacent; soit que le métal ait été mis à nu par endroits du fait de la vaporisation de l'Alumine, soit parce que l'oxygène pénètre jusqu'au métal à travers les pores de l'Alumine.
- enfin, nouvelle vaporisation brusque et totale au voisinage de la température de fusion de l'Alumine.

En ce qui concerne le fil de Molybdène recouvert, nous ne constatons aucun ralentissement de la vitesse de vaporisation, ce qui confirmerait l'absence d'oxydation.

En résumé, ces fils recouverts d'Alumine pourront à la rigueur et avec précaution, être utilisés comme moyens de suspension d'un échantillon entre 1200°C et 1400°C, mais sont à proscrire au delà.

C O N C L U S I O N

L'ensemble thermogravimétrique tel que nous l'avons réalisé est appelé à nous rendre de précieux services; il doit permettre, à l'aide des résultats qu'il donnera, de mieux comprendre les mécanismes complexes qui régissent les phénomènes d'oxydation des métaux, mais aussi, de façon plus générale, tous les phénomènes d'interaction entre un gaz et un solide.

Les performances du four et de la balance font qu'il nous est maintenant permis d'atteindre des domaines encore inexplorés.

Néanmoins cet appareil n'est pas parfait; il serait souhaitable notamment, d'y apporter quelques améliorations; nous pensons plus spécialement aux deux problèmes suivants :

vide et maniabilité

- La mise en place d'une pompe à diffusion de plus fort débit (et éventuellement d'une pompe primaire plus puissante) ou mieux, de l'adjonction d'un deuxième groupe de pompage au groupe existant, permettrait facilement l'obtention d'un vide limite de 10^{-7} T.
- La mise en place d'une rampe verticale à crémaillère solidaire du caisson, permettrait la manoeuvre aisée de ce dernier lors de l'ouverture et de la fermeture,et faciliterait l'accès à l'échantillon.

En ce qui concerne les résultats expérimentaux, seule une une exploration systématique suivant les paramètres température et pression, permettra de délimiter avec précision les différents domaines de formation des phases qui apparaissent.

L'exploitation complète des courbes cinétiques obtenues doit conduire à la connaissance des lois de croissance, mais aussi des concepts d'énergie d'activation et d'entropie.

Avec les métaux réfractaires , capables de donner plusieurs oxydes, apparaissent de sérieuses difficultés pour l'interprétation des données cinétiques d'oxydation, lorsqu'on manque de renseignements sur la nature et la structure des oxydes formés.

Mais les recherches cinétiques poursuivies par la méthode de pesée continue, doivent permettre de découvrir des propriétés comme la volatilité des oxydes,et fournir des renseignements complémentaires utiles pour la résolution de certaines questions concernant la structure des oxydes superficiels.

-=-=-=-

B I B L I O G R A P H I E

(1) CARRINGTON J., Thèse 1923 - Leads -

(2) Mc BAIN J.W., BAKER A. M., J. Amer. Chim. Soc. 48 (1926) 690

(3) UTIDA Y. et SAITO M., Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ. 13 (1925) 391

(4) VALLET P., Bull. Soc. Chim. 3 (1936) 103

(5) WAGNER C., GRUNEWALD K., Z. Phys. Chem. B 40 (1938) 455

(6) CHEVENARD P., WACHE X., de la TULLAYE R., Métaux et Corrosion 18 (1943) 121

(7) BREFORD J., Bull. Soc. Chim. 16 (1949) 524, Thèse Paris (1960)

(8) BREFORD J. et VALENSI G., Corrosion et Anticorrosion 5 (1957) 106

(9) GULBRANSEN E.A., Trans. Electrochem. Soc. 81 (1942) 327

(10) GULBRANSEN E.A., Advances in Catalysis 5 (1953) 125

(11) RHODIN T.N., Advances in Catalysis 5 (1953) 50

(12) DELAFOSSE J., MONGODIN G., "Le Vide" 92 (1961) 18

(13) BENARD J., Oxydation des Métaux (T. I) 1962

(14) HONIG J.M., Ann. N.Y. Acad. Sci. 58 (1954) 741

(15) STRANSKI I.N., Bull. Soc. Fr. Minéral. Crist. 79 (1956) 359

(16) MIGNOLET J.C., Colloques Univ. Liège 8 (1958) 358

(17) BENARD J., Bull. Soc. Chim. Fr. (1960) 575

(18) CABRERA N., MOTT N.F., Rep. Prog. Phys. XII (1949) 163

(19) HAUFFE K., Oxydation von Metallen und Metallegierungen p. 85, Springer Verlag Berlin ; Reaktionen in und an festen Stoffen p. 547, Springer Verlag Berlin 1955 ; Kinetics of high-temperature processes p. 282, Wiley ; J. Chim. Phys. 53 (1956) 855

(20) CABRERA N., The Oxydation of Metals dans : R.H. KINGSTON, Semiconductor Surface physics, University of Pensylvania Press (1956) 327

(21) WAGNER C., Pittsburg International Conference on Surface reactions (1948) 77

(22) WAGNER C., Z. Phys. Chem. B 21 (1933) 25, 42.

(23) PILLING N.B. et BEDWORTH R.E., J. Inst. Met. 1 (1923) 529

(24) DUNN J.S., Proc. Roy. Soc. A 111 (1926) 203, 210

(25) DUNN J.S., J. Inst. Met. 46 (1931) 25

(26) WAGNER C. et GRUNEWALD K., Z. Phys. Chem. B 40 (1938) 455

(27) VALENSI G., Métaux et Corrosion 25 (1950) 283
Metallurgia Ital. 17 (1950) 77

(28) VALENSI G., Bull. Soc. Chim. 4 (1937) 405

(29) TRILLAT J.J. et TERTIAN L., Mém. Sc. Rev. Metall. LX, n° 1 (1963) 28

(30) BRAUER G., Z. Anorg. Chem. 248 (1941) 1

(31) GOLDSMITH, J. Inst. Metals (mars 1959), 235

(32) GORBOUNOVA K.M. et ARSLAMBEKOV V.A., J. Chim. Phys. Chim. Biol. Fr. 53 (1956) 874/875

(33) JONES E.S., MOSHER J.F., SPEISER R. et SPRETNAK J.W., Corrosion 14 (1958) 20

(34) HICKMAN J. et GULBRANSEN E., Trans. Am. Inst. Min. Engrs., Metals Technology, avril 1947, T.P. n° 2144.

(35) OZEROV R.P. Ousp. Chim. 24 (1955) 951

(36) GLEMSER O. et LUTZ G., Z. Anorg. Chem. 263 (1950) 2
MAGNELI A., Acta Chem. Scand., 501 (1948) 961

(37) LINGUET R., URBAN C., ELSTON J. et BAREAU J., 3ème Colloque National du C.N.R.S. "La Chimie des Hautes Températures" Paris, décembre 1962, p. 165.